



Chem. 25 co

Behrens

Bayerische Staatsbibliothek



436659205690019



1840



Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

(der anorganischen Verbindungen.)

von

H. Behrens

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort

von

Professor **S. Hoogwerff** in Delft.

Mit 92 Figuren im Text.

Hamburg und Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

1895.

1695

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der **Metalle und Legierungen.**

Vergleichende Studien

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

. . . Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete, sondern auch allen Verwaltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegentlichst empfohlen. **Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate**, Bd. 42, Heft 2.

Bekanntlich ist schon seit längerer Zeit das Streben namhafter Forscher darauf gerichtet, verschiedene Eigenschaften der Legierungen und besonders des Eisens, welche sich aus der chemischen Zusammensetzung allein nicht erklären lassen, durch Zuhilfenahme der mikroskopischen Analyse zu begründen. Professor H. Behrens hat sich nun in sehr aner kennenswerter Weise der höchst mühevollen Aufgabe unterzogen, die Arbeiten der verschiedenen Gelehrten mit Eingliederung seiner eigenen Untersuchungen zusammenzustellen, und bietet uns ein Gesamtbild des bis jetzt Erreichten in seinem Werke dar . . .

Einen ganz besonderen Wert verleihen dem Werke die auf 16 Tafeln verteilten Figuren. Ich glaube, dass auch gerade infolge dieser vorzüglichen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr willkommen sein wird.

Glückauf (Essen), April 1894.

Das die Resultate langjähriger Studien enthaltende Werk bringt wichtige neue Beiträge zur Kenntnis der Metalle und dürfte vielfach auch den Mineralogen und Geologen interessieren. Die sehr sauber ausgeführten Tafeln werden fernere vergleichende Studien sehr erleichtern.

Zeitschrift für praktische Geologie (Berlin), Mai 1894.

. . . The book is written in a clear judicial style, the author describing methods adopted by other investigators, even when they do not accord with his own views, in an absolutely unbiassed manner. The work may be warmly recommended to all interested in this important branch of research.

The Colliery Guardian (London), 21. Septbr. 1894.

. . . H. Behrens hat mit diesen Arbeiten eine äusserst wichtige und kaum gekannte Bahn der Forschung betreten, welche für die Lösung mancher technologischen Fragen in der Metallurgie und mancher praktischen Aufgaben in der Technik von eminentester Bedeutung werden könnte. . . .

Pharmaceutische Centralhalle (Dresden), 9. Aug. 1894.

Mikrochemische Analyse.

Ⓞ

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

von

H. Behrens

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort

von

Professor **S. Hoogewerff** in Delft.

Mit 92 Figuren im Text.

Hamburg und Leipzig

Verlag von Leopold Voss.

1895.



Alle Rechte vorbehalten.

Vorrede.

Gern erfülle ich den Wunsch meines Kollegen Behrens, zu seiner Mikrochemischen Analyse eine Vorrede zu schreiben. Ich glaube allerdings nicht, dass die deutsche Bearbeitung eines Buches, welches im Jahre 1893 als *Analyse Microchimique, avec collaboration de L. Bourgeois* in *Frémys Encyclopédie Chimique* aufgenommen wurde, und ungefähr gleichzeitig in englischer Sprache, unter dem Titel *A Manual of Microchemical Analysis, with an introductory chapter by John W. Judd* erschienen ist, noch einer Einführung bedarf. Auch machen der Beifall, den diese zusammenfassenden Veröffentlichungen der Arbeit meines Kollegen bei Mineralogen und Chemikern gefunden haben¹⁾ und der gute Name, den der Verfasser sich auf diesem Gebiete als scharfsinniger und sorgfältiger Beobachter erworben hat, jede weitere Empfehlung überflüssig.

Ich betrachte es aber als eine ehrenvolle Aufgabe, die ich mit Freuden ausführe, dem Buche einige Worte auf den Weg mit zu geben, um so mehr, weil ich es in täglichem Umgang mit meinem Kollegen habe heranwachsen sehen und mir fast jede der in dem Buche beschriebenen Reaktionen von ihm gezeigt wurde.

Schon seit drei Jahren werden viele der mikrochemischen Reaktionen in dem chemischen Laboratorium, dem ich die Ehre habe vorzustehen, von den Studierenden angewendet, die öfters durch Behrens selber in dieses Gebiet eingeführt werden. Ich war also in der Lage, über den wirklichen praktischen Wert dieser mikrochemischen Reaktionen, neben und im Vergleich mit den anderen Methoden der

¹⁾ So verweist z. B. Fresenius in der neuen Auflage seiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse bei Erwähnung mikrochemischer Reaktionen fortwährend auf Behrens' Abhandlung (Beiträge zur mikrochem. Analyse) in der Zeitschr. für anal. Chem. Bd. 30, S. 125.

qualitativen Analyse, mir ein auf Erfahrung begründetes Urteil bilden zu können. Dieses Urteil ist ein überaus günstiges.

Behrens' mikrochemischen Methoden folgend hat der Chemiker nur ein Mikroskop für etwas mehr als hundert Mark und ein Kästchen mit Reagenzien nötig, das in kaum einem Kubikdezimeter alles Erforderliche für Hunderte von Analysen birgt, um ein mächtiges Hilfsmittel bei der Hand zu haben, welches ihn in stand setzt, rasch und sicher komplizierte Gemenge zu entwirren und auch diejenigen Substanzen leicht und sicher aufzufinden, welche auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit entdeckt werden können. Bei der Voruntersuchung, bei kontrollierenden Identitätsreaktionen mit im qualitativen Gange erhaltenen Niederschlägen (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, AgCl), zur raschen Orientierung über die Zusammensetzung von Legierungen, ehe die quantitative Analyse derselben in Angriff genommen wird, leisten die mikrochemischen Methoden Vorzügliches, und auch im Laufe quantitativer Analysen können sie vortreffliche Dienste beweisen, wo es gilt, sich über das genügende Auswaschen von Niederschlägen zu vergewissern oder deren Reinheit vor der Wägung festzustellen. Man nehme als Beispiel die Untersuchung eines Gemenges von BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 , oder einer Lösung, die verschiedene Platinmetalle enthält, die Untersuchung von Sublimaten nach §§ 69, 70, oder die einer Bronze, und achte dabei noch auf den Vorteil, dass der Gegenstand, welchem man die winzigen Teilchen für die Untersuchung entnimmt, unbeschädigt erhalten bleibt. Bei Anwendung mikrochemischer Methoden reicht man meistens mit einem Bruchteil eines Milligrammes an Untersuchungsmaterial aus, und damit werden, statt der flüchtigen Eindrücke der spektralanalytischen Methoden, Dauerpräparate erhalten, die jeweilig noch zu Kontrollreaktionen benutzt, oder dem Protokoll des Befundes als Belegstücke beigelegt werden können.

Für den Gerichtschemiker, der schon lange das Mikroskop bei seinen Untersuchungen und Entscheidungen benutzt, sind die mikrochemischen Methoden nahezu unentbehrlich und ihre Vorteile auf der Hand liegend. Im Unterrichtslaboratorium erscheint mir der Umstand von hoher Bedeutung, dass bei der mikrochemischen Analyse gedankenloses Operieren ausgeschlossen ist. Der angehende Analytiker, will er überhaupt Resultate erhalten, ist zu weit schärferem Beobachten, zu ungleich vorsichtigerem Operieren gezwungen, als auf dem ge-

wöhnlichen breit getretenen Wege der qualitativen Analyse. Der pädagogische Nutzen mikrochemischer Methoden steht zu dem der gewöhnlichen Analyse im umgekehrten Verhältnisse der in beiden Fällen gebrauchten Quantitäten von Untersuchungsmaterial. Sehr zu seinem Vorteil wird deshalb der Studierende der Chemie sich mit dem Mikroskop und dessen Anwendung für mikrochemische Reaktionen so vertraut machen wie mit dem Gebrauch des Lötrohrs, des Schwefelwasserstoffapparats und seiner anderen Geräte und Reagenzien.

Augenblicklich ist der Verfasser dieses Buches damit beschäftigt, auch für das Erkennen der wichtigsten organischen Körper mikrochemische Reaktionen zu suchen und für die qualitative Analyse von Gemengen organischer Verbindungen mikrochemische Methoden auszuarbeiten. Was er auf diesem Gebiete, auf welchem wir bis jetzt so schlecht ausgerüstet sind, zu Tage fördert, übertrifft die Erwartungen, und hoffentlich wird in nicht allzu langer Zeit das Fertiggestellte veröffentlicht werden. Die mikrochemischen Methoden der anorganischen Analyse werden dann eine ausgezeichnete Vorschule für jenes benachbarte Gebiet bilden.

Delft, im November 1894.

S. Hoogewerff.

Inhaltsangabe.

	Seite		Seite
Vorrede	V	24., 25. Quecksilber.	
I. Teil. Allgemeine Methode und Reaktionen.		24. Mercuroverbindungen	78
I. Historisches	1	25. Mercurverbindungen	78
II. Ziel und Methode der mikrochemisch. Analyse	3	26. Gold	79
III. Apparat	11	27., 28. Platin.	
IV. Reagentien	23	27. Platinochlorid	81
V. Reaktionen	30	28. Platinichlorid	82
1. Kalium	30	29. Palladium	83
2. Natrium	32	30. Iridium	85
3. Lithium	35	31. Rhodium	85
4. Caesium	36	32. Ruthenium	86
5. Rubidium	38	33. Osmium	86
6. Thallium	39	34, 35. Zinn.	
7. Silber	40	34. Stannochlorid	87
8. Magnesium	42	35. Stannichlorid	88
9. Beryllium	44	36. Titan	88
10. Mangan	46	37. Zirkonium	90
11. Kobalt	48	38. Thorium	92
12. Nickel	50	39. Silicium	93
13. Zink	52	40. Kohlenstoff	95
14. Cadmium	54	41. Bor	97
15. Cerium	56	42. Aluminium	97
16. Lanthan	58	43. Eisen	99
17. Didym	59	44. Chrom	101
18. Yttrium (Erbium)	60	45. Vanadin	102
19. Barium	61	46. Niob	103
20. Strontium	65	47. Tantal	104
21. Calcium	68	48. Wismut	106
22. Blei	72	49. Antimon	108
23. Kupfer	75	50., 51. Arsen.	
		50. Arsensesquioxyd	110
		51. Arsensäure	110
		52. Phosphor	112

	Seite
53. Stickstoff	114
54. Schwefel	115
55. Selen	117
56. Tellur	118
57. Molybdän	120
58. Wolfram	121
59. Uran	123
60. Chlor	124
61. Brom	125
62. Jod	126
63. Fluor	128
Übersichtstabelle	129

II. Teil. Anwendung mikrochemischer Reaktionen für die Untersuchung gemengter Verbindungen.

I. Systematischer Gang der Untersuchung.

1. Vorbereitende Prüfung.

64. Prüfung der Reaktion . . .	133
65. Prüfung auf flüchtige Substanzen	134
66. Abdampfung	136
67. Auflösung	138
68. Sublimation	139
69. Sublimate von Oxyden . . .	139
70. Sublimate von Chloriden . .	141
71. Sublimation von Wasser . .	142

2. Untersuchung auf nassem Wege.

72. Lösungen in Wasser	143
73. Lösungen in Salpetersäure. Oxyde und basische Nitrate	144
74. Fällung von Chloriden und Jodiden	144
75. Fällung von Karbonaten . .	145
76. Fällung von Oxalaten . . .	146
77. Alkalimetalle und Magnesium	147
78. Untersuchung auf Säuren . .	147
79. Phosphorsäure, Arsensäure .	148
80. Trennung der Alkalimetalle	149
81. Lösungen in Salzsäure . . .	150
82. Untersuchung von Sulfaten	151

	Seite
83. Sulfate der Bariumgruppe . .	152
84. Sulfate von Bi, Ca, Na . . .	153
II. Untersuchung von Wasser.	
85. Qualitative Analyse von Wasser	154
III. Erze, Aufsuchung von Edelmetallen.	
86. Sulfarseniate, Sulfantimoniate	156
87. Aufsuchung von Edelmetallen	158
IV. Mikrochem. Untersuchung von Gesteinen.	

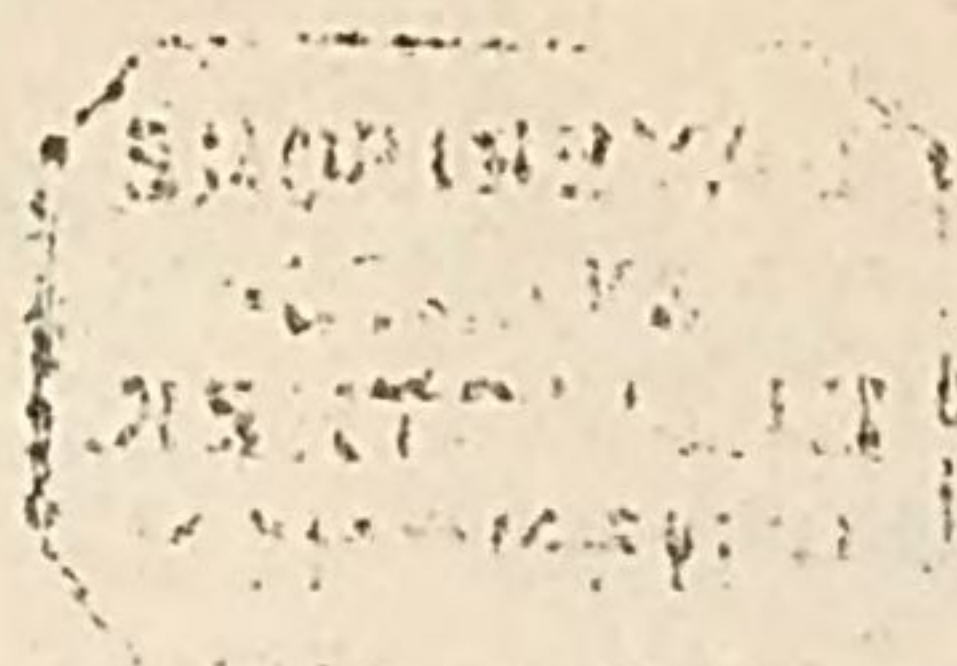
1. Untersuchung von Schliffen.

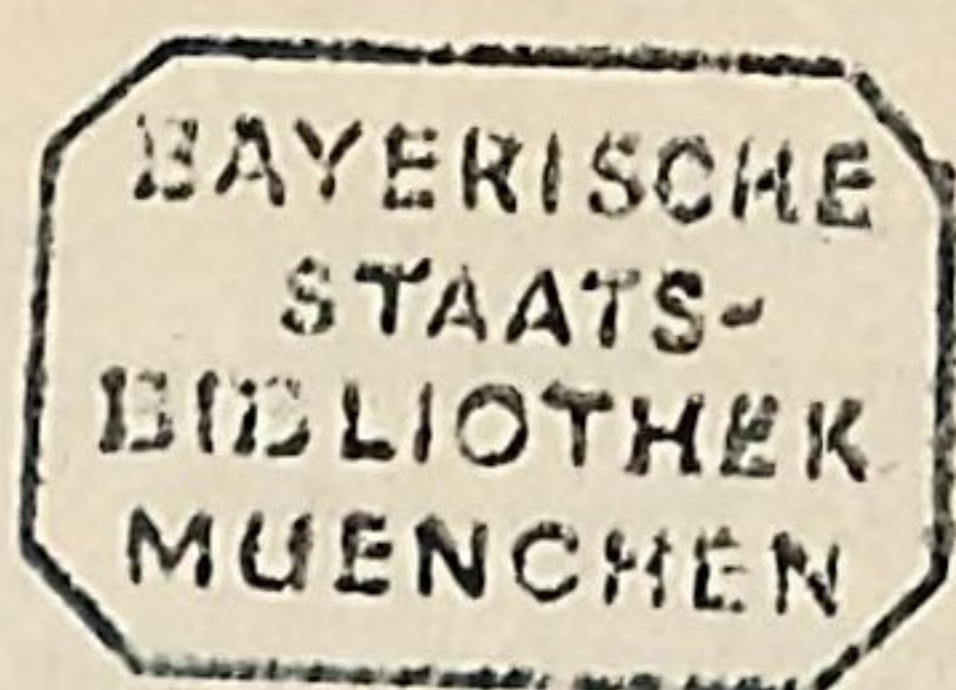
88. Reinigung von Dünnschliffen	160
89. Härteprüfung	160
90. Ätzung polierter Schliffe .	161
91. Prüfung auf Karbonatee. . .	162
92. Färbung geätzter Schliffe .	162
93. Verfahren bei dem Färben	163
94. Färbung der Mineralien . .	163
95. Färbung der Grundmasse . .	164
96. Prüfung auf Phosphorsäure und Chlor	165
97. Prüfung auf Kalium und Aluminium	166
98. Zerteilung von Schliffen . .	166
99. Ätzung und Zerteilung mit Fluorwasserstoff	167
100. Untersuchung der Feldspate	169

2. Untersuchung gepulverter Proben.

101. Härteprüfung	169
102. Ausziehen mit Wasser . . .	170
103. Ausziehen mit Salzsäure . .	170
104. Verfahren bei dem Ausziehen	171
105. Untersuchung der Lösung in Salzsäure	171
106. Anwendung auf holokrystallinische Gesteine	172
107. Hemikrystallinische Gesteine	173
108. Zersetzung durch Fluorwasserstoff	174
109. Wirkung von Fluorwasserstoff	175
110. Accessorische Mineralien . .	176

Inhaltsangabe.		XI
	Seite	Seite
V. Untersuchung von Legierungen.		
A. Allgemeine Bemerkungen.		
111. Zurichtung der Proben . . .	177	
112. Härteprüfung	177	
113. Färbung durch Anlassen . .	178	
114. Ätzung	179	
115. Fraktionierte Analyse . . .	181	
B. Einzelheiten der Untersuchung.		
1. Eisen.		
116. Kohlenstoff im Eisen . . .	182	
117. Silicium im Eisen	184	
118. Phosphor im Eisen	184	
119. Schwefel im Eisen	185	
120. Mangan im Eisen	185	
121. Chrom im Eisen	186	
122. Wolfram im Eisen	187	
123. Aluminium im Eisen	187	
124. Nickel und Kupfer im Eisen	188	
2. Kupfer und Kupferlegierungen.		
125. Cuprooxyd im Kupfer . . .	188	
126. Schwefel, Phosphor, Arsen im Kupfer	189	
127. Antimon, Wismut, Blei im Kupfer	189	
128. Kupfer-Zinnlegierungen . .	189	
129. Mikrochem. Untersuchung von Bronze	190	
130. Kupfer-Zinklegierungen . .	191	
131. Mikrochem. Untersuchung von Messing	191	
132. Statuenbronze	192	
133. Kupfer - Aluminiumlegie- rungen	193	
134. Kupfer mit kleinem Alumi- niumgehalt	193	
135. Kupfer und Silicium	194	
136. Wirkung des Siliciums . . .	194	
137. Mikrochem. Untersuchung von Siliciumbronze	194	
138. Legierungen mit Silicium und Aluminium	195	
139. Kupfer und Mangan	196	
140. Kupfer und Nickel	196	
3. Legierungen von Blei, Zinn u. s. w.		
141. Blei, Zinn und Antimon . .	197	
142. Abklatschmetalle	199	
143. Lagermetalle	200	
4. Legierungen von Edel- metallen.		
144. Allgemeine Eigenschaften .	201	
145. Goldlegierungen	203	
146. Silberlegierungen	204	
147. Platinlegierungen	204	
VI. Untersuchung einiger Ver- bindungen mit seltenen Elementen.		
148. Gediegen Platin (Platinerz)	205	
149. Aufschliessen von Platinerz	206	
150. Untersuchung der Lösung .	208	
151. Tantal und Niob führende Mineralien	210	
152. Mineralien mit Thorium, Titan, Zirkonium, Yttrium	212	
153. Titanate und Zirkoniate, Vanadin	214	
154. Zinn und Wolfram	216	
155. Ceritmetalle mit trivalenten und bivalenten Metallen .	217	
156. Chrom und Aluminium . .	218	
157. Aluminium und Beryllium	218	
158. Beryllium und Magnesium	220	
159. Beryllium, Eisen, Mangan und Zink	220	
160. Beryllium, Aluminium, Ytt- rium, Eisen und Calcium .	221	





I. Teil. Allgemeine Methode und Reaktionen.

I. Historisches.

Im Jahre 1877 erschien eine Arbeit von Bořicky über ein neues Verfahren für die chemische Untersuchung von Gesteinen.¹⁾ Diese kurze Abhandlung ist als der Ausgangspunkt einer neuen Anwendung des Mikroskops für wissenschaftliche Untersuchungen anzusehen. Vor etwa 50 Jahren wurden einzelne Reagentien in die mikroskopische Technik eingeführt, hauptsächlich von Botanikern: einige Jahre später hat Harting Krystalle einiger chemischen Verbindungen mikroskopischer Untersuchung unterworfen. Im zweiten Teil seines Werkes über das Mikroskop (1866) hat er die Formen von Calciumkarbonat, Calciumoxalat und Bariumsulfat beschrieben, die aus stark verdünnten Lösungen gefällt waren. Für die Botaniker und Zoologen handelt es sich bei der Anwendung von Reagentien meistens um die Hervorbringung von Farbenkontrasten und von Quellungserscheinungen in mikroskopischen Präparaten von pflanzlichen und tierischen Geweben. Für Bořicky war Imbibition von vornherein ausgeschlossen, da er mit undurchlässigen Gesteinen zu arbeiten hatte. Er musste seinen Weg in anderer Richtung suchen. Was er nötig hatte, waren Reaktionen, welche sich für mikroskopische Beobachtung eigneten und Anwendung auf die winzigen Körner gestatteten, aus denen die Mehrzahl der krystallinischen Gesteine zusammengesetzt ist. Das Lösungsmittel, welches er für die Zersetzung der Silikate benutzte — Kieselfluorwasserstoff — ist kennzeichnend für seine Methode. Es dient ihm zum Aufschließen und gleichzeitig als universales Reagens. Einige andere Reagentien — Schwefelsäure, Chlor und Schwefelammonium — werden ab und

¹⁾ Bořicky, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen. Bd. III. Prag, 1877.

zu herangezogen, um unsichere Reaktionen zu ergänzen und zu prüfen. Eine zweite Eigentümlichkeit seiner Methode liegt in der ausgedehnten Anwendung krystallographischer Kennzeichen. Den Grundsatz, für mikroskopische Reaktionen Verbindungen zu wählen, welche gut ausgebildete Krystalle liefern, haben alle späteren Forscher auf diesem Gebiet beibehalten.

Fünf Jahre später zeigte der Verfasser dieser Arbeit¹⁾, daß für mikroskopische Reaktionen Verbindungen gewählt werden müssen, denen neben ausgesprochener Neigung zur Krystallbildung ein großes Molekularvolumen eigen ist. Zum Aufschließen der Silikate diente Fluorwasserstoff, die hierbei entstandenen Fluosilikate und Fluoaluminate wurden durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt und diese nach gebräuchlichen Methoden weiter untersucht und bestimmt. In der Theorie ist dies Verfahren weniger elegant und umständlicher als das von Bořický vorgeschlagene, in der Ausführung ist es demselben überlegen durch die reiche Auswahl empfindlicher und untrüglicher Reaktionen. — Beide genannten Arbeiten beschränken sich auf Ermittlung der allgemein verbreiteten gesteinsbildenden Mineralien.

Von Streng in Gießen sind mehrere Mitteilungen über denselben Gegenstand erschienen.²⁾ Durch ihn wurde eine grössere Zahl von Elementen in den Kreis der Untersuchung gezogen, zugleich wurden die Hilfsmittel um mehrere wertvolle Reaktionen bereichert und die Ausführung mikrochemischer Arbeiten durch geschickt ausgedachte Handgriffe erleichtert. Übrigens steht für ihn die mikroskopische Untersuchung nach morphologischen und physischen Kennzeichen im Vordergrund. Auf die optischen Eigenschaften und die Winkel der Krystalle, welche im Laufe der Untersuchung entstehen, wird am meisten Gewicht gelegt. Die mikrochemische Untersuchung erscheint als schätzbares Hilfsmittel der Lötrohranalyse und der mikroskopischen Besichtigung von Schliffen.

Haushofer ist um dieselbe Zeit (1885) einen Schritt weiter

¹⁾ Behrens, Mikrochemische Methoden. Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetenschapp. te Amsterdam, Natuurk. Afd. 1882. Abgedruckt in Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft, Bd. I., 1885.

²⁾ Streng, in: Berichte d. oberhess. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde Bd. XXII, XXIV; ferner in: N. Jahrb. f. Mineral. 1885, I, 1886, I, sowie in: Anleitung z. Bestimmen d. Mineralien, Gießen, 1890.

gegangen. Sein Werk¹⁾ ist auf dem Titel als eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente bezeichnet, die mikroskopischen Reaktionen, wie bei Streng als ein Supplement der gebräuchlichen qualitativen Analyse. Näher besehen, enthält sein Werk mikroskopische Reaktionen für die Mehrzahl der Elemente, die Grundlage einer mikroskopischen Analyse. Mehrere der gebotenen Reaktionen sind freilich von geringem Wert, so läßt die Unterscheidung mehrerer nahe verwandter Elemente, wie Zink und Cadmium, viel zu wünschen übrig, indessen liegt die Tendenz der Arbeit trotz dieser Mängel klar zu Tage: alle Elemente, auch solche wie Tantal, Yttrium und Thorium, in den Bereich der mikroskopischen Analyse zu ziehen.

Das ein Jahr später erschienene Sammelwerk von Klément und Rénard²⁾ (1886) steht, was den Umfang des abgehandelten Stoffes betrifft, auf gleicher Höhe mit der Anleitung von Haushofer. Es giebt eine wertvolle Übersicht sämtlicher bis dahin bekannt gemachter Reaktionen mit umfassenden litterarischen Nachweisen, daneben finden sich dieselben Mängel wie bei Haushofer, ohne wesentliche Verbesserungen. Die Erwartungen, welche der zweite Absatz des Titels anregt, bleiben großenteils unbefriedigt.

In einer umfassenden Darstellung hätten noch mehrere kürzere Mitteilungen erwähnt, und die Arbeiten von O. Lehmann, und von Michel Lévy und Bourgeois hätten ausführlich besprochen werden müssen, jedoch würde damit der Umfang dieser einleitenden Bemerkungen auf das Dreifache angewachsen sein. Mit dem Vorliegenden wird der Zweck erreicht sein, eine kurze Übersicht der Anfänge der mikrochemischen Analyse und ihrer Entwicklung in dem letzten Jahrzehnt zu geben und gleichzeitig in großen Zügen eine Vorstellung von der Aufgabe, die bei weiterer Ausbildung dieses neuen Zweiges der Chemie zu bewältigen ist.

II. Ziel und Methode der mikrochemischen Analyse.

Die Arbeiten von Haushofer und von Klément und Rénard haben den Mikroskopikern wertvolle Dienste geleistet, während sie in den

¹⁾ Haushofer, Mikroskopische Reaktionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als Supplement der qualitativen Analyse. München, 1885.

²⁾ C. Klément et A. Rénard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles, 1886.

chemischen Laboratorien keinen Eingang gefunden haben. Man könnte hieraus folgern, daß Haushofers Idee nicht lebensfähig sei, und daß die mikrochemischen Reaktionen dahin verwiesen werden sollten, von wo sie ausgegangen sind, in das Arbeitszimmer des Mikroskopikers.

Haushofers Gedanke läßt eine Verbesserung zu, wenn man ihm größere Tragweite geben will. Ich glaube nicht zu weit zu greifen mit der Erwartung, daß die mikrochemische Analyse durch fortgesetztes Studium zu einem System wird ausgebaut werden, das in Zeitersparnis und in Anspruchslosigkeit, was Raum und Gerätschaften betrifft, mit der Lötrohranalyse wird rivalisieren können, und das die Lötrohranalyse in vielen Fällen übertreffen wird, wo es auf Vielseitigkeit und Empfindlichkeit der Reaktionen ankommt. Der Nutzen, welchen eine solche Untersuchungsmethode der Chemie und allen mit ihr in Verbindung stehenden Zweigen der Wissenschaft und Technik bringen kann, ist so groß und so augenfällig, daß ich wohl alle, die an der Fortbildung der analytischen Chemie ein Interesse haben, auffordern darf, zur Erreichung dieses Zieles mitzuwirken.

Die Zurückhaltung der Chemiker ist wohl in erster Linie auf die vorgefaßte Meinung zurückzuführen, daß für mikrochemische Arbeiten eine lange Lehrzeit in dem Gebrauch des Mikroskops unerläßlich sei, daß man ohne dieselbe in Gefahr komme auf Irrwege zu geraten, aus denen man sich nur durch umständliches Probieren und mit viel Überlegung wieder zurecht findet, und sodann auf die Unvollständigkeit und Mangelhaftigkeit der Reaktionen.

Die Bemerkungen von O. Lehmann über die Unzuverlässigkeit mikroskopischer Beobachtungen an Krystallen sind nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung mikrochemischer Reaktionen. Ohne Zweifel ist die Messung von Krystallwinkeln unter dem Mikroskop mit mehr als einer Fehlerquelle behaftet. Ebenso ist nicht zu leugnen, daß die Bestimmung der optischen Konstanten mikroskopischer Krystalle eine mißliche und in vielen Fällen auch eine recht lästige Aufgabe ist, welche die Geduld des Arbeitenden auf eine harte Probe stellen kann. Durch eine ungewöhnliche Lage und durch ungünstige Beleuchtung eines mikroskopischen Krystalles kann die Deutung des mikroskopischen Bildes außerordentlich erschwert werden. Indessen beruhen alle diese Einwände auf morphologischen Schwierigkeiten; sie verlieren viel von ihrem Gewicht, sobald man statt der morphologischen Kennzeichen vor allem die chemischen Eigenschaften ins

Auge faßt und hiermit eine mikrochemische an Stelle der mikroskopischen Analyse. Wären die mikrochemischen Reaktionen von Chemikern erdacht und ausgearbeitet worden, statt daß die Anregung und erste Verwirklichung dieses Gedankens von Mikropetrographen ausgegangen ist, so wären Form und Flächenwinkel der Krystalle sicherlich nicht als Kennzeichen ersten Ranges aufgestellt worden. Sollen alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse gezogen werden, so kommt dem chemischen Verhalten der Substanzen die erste Stelle unter den Kennzeichen zu. Beispielsweise findet man, daß ein Niederschlag, welcher in einer Lösung nach Zusatz von Platinchlorid entstanden ist, aus octaëdrischen Kryställchen zusammengesetzt ist. Man ist alsdann zu dem Schlusse berechtigt, daß man nicht mit Barium zu thun hat, dagegen würde es nicht statthaft sein, die Anwesenheit von Kalium zu folgern, es sei denn, daß der Kreis der in Frage kommenden Verbindungen sehr beschränkt, die Wahrscheinlichkeit, auf Salze von Ammonium, Rubidium und Caesium zu stoßen, sehr klein sei.

Bei einer reichlichen Auswahl von Reagentien und von charakteristischen Verbindungen wird man selbstverständlich Reaktionen den Vorzug geben, deren Produkte leicht wahrzunehmen und zu erkennen sind. Anstatt die sehr kleinen Krystalle des Karbonats oder des Oxalats als Grundlage einer mikrochemischen Reaktion auf Calcium zu nehmen, wird man hierfür die viel größeren Krystalle des Sulfats wählen; aus demselben Grunde wird man dem Chlorid des Silbers das Chromat vorziehen.

Geht man in dieser Weise vor, so wird auch der letzte Einwand hinfällig; die Notwendigkeit, zu starken Vergrößerungen zu greifen, deren Gebrauch eine längere Gewöhnung voraussetzt und auch, wegen des beschränkten Gesichtsfeldes, von geübten Mikroskopikern gern gemieden wird. Nur ausnahmsweise wird man zu 200facher Vergrößerung greifen müssen, in der Regel wird man mit 50facher Vergrößerung ausreichen, deren Gesichtsfeld Objekte von 3 mm Durchmesser aufnehmen kann. Übung und Erfahrung sind ohne Zweifel unerläßliche Vorbedingungen schneller und erfolgreicher Arbeit, doch wird ein Chemiker, der von Zeit zu Zeit das Mikroskop benutzt hat, ohne Schwierigkeit im Laufe einiger Wochen die wichtigeren mikrochemischen Reaktionen durchprobieren können und alsdann in der Lage sein, den Anforderungen zu genügen, welche ich glaube stellen

zu müssen. Dies Durchprobieren der Reaktionen halte ich für unerlässlich; Abbildungen und Beschreibungen können niemals die unmittelbare Anschauung und die Beobachtung des Verlaufes einer Reaktion ersetzen. Wer ohne derartige Vorbereitung mikrochemische Untersuchungen ausführen will, wird wenig Aussicht auf Erfolg haben, und wird gewiß mit unsicherem Umhertappen viel mehr Zeit und Arbeit verlieren, als er zu ersparen meinte.

In der Sammlung mikrochemischer Reaktionen von Klément und Rénard und ebenso in Strengs Anleitung¹⁾ zu mikrochemischen Versuchen stößt man auf bedauerliche Lücken; u. a. findet man keine Reaktion, mittelst deren man Cadmium neben Zink, Nickel neben Kobalt erkennen kann, und was schlimmer ist, mehrere der aufgeführten Reaktionen lassen viel zu wünschen übrig. Ich habe mich damit begnügt einige der Mängel anzudeuten, weil es mir wichtiger scheint, die Gesichtspunkte darzulegen, welche nach meiner Meinung bei der Wahl mikrochemischer Reaktionen als maßgebend gelten müssen.

1. Ein Minimum von Substanz. Von dieser Forderung ist die mikrochemische Analyse ausgegangen. Um derselben in weitestem Umfange gerecht zu werden, reicht man indessen nicht mit Vergrößerung der Objekte aus. Um mit Hundertteilen, in einigen Fällen selbst mit Millionteilen eines Milligramms (Chlor, Magnesium, Platin, Thallium) arbeiten zu können, ist große Empfindlichkeit der Reaktionen nötig. Die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion kann durch Zusammenwirken mehrerer Faktoren gesteigert werden, durch geringe Löslichkeit des charakteristischen Reaktionsprodukts, durch großes Molekularvolumen desselben und mindestens ebenso sehr durch seine Fähigkeit große Krystalle zu bilden; endlich kommt für die Erreichung des höchsten Grades von Empfindlichkeit auch möglichste Kleinheit der Probetropfen in Betracht, oder, mit anderen Worten, möglichst weit getriebene Konzentration von Substanz und Reagens.

Als Beispiel mag der mikrochemische Nachweis von Schwefel herangezogen werden. Hierfür können drei Verbindungen in Betracht kommen; Bariumsulfat, Calciumsulfat und Caesiumalaun. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind 1:400 000; 1:400; 1:200. Aus der Zusammenstellung derselben erhellt sogleich, warum Chlorbarium das

¹⁾ Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Gießen, 1890.

allgemein gebräuchliche Reagens für Schwefelsäure ist, während Chlorcalcium nur ausnahmsweise für diesen Zweck benutzt wird. Die Sache liegt anders, wenn es sich um mikrochemischen Nachweis handelt. Hier wird die Wahl des Reagens durch die Erwägung bestimmt, daß Bariumsulfat in außerordentlich kleinen Körnern ausfällt, während Calciumsulfat wohl begrenzte charakteristische Krystalle liefert, zu deren Erkennung 100fache Vergrößerung ausreicht. Während der Probetropfen langsam verdunstet, nimmt die Zahl und GröÙe der Krystalle beständig zu, so daß es mit einiger Übung möglich ist, auf diesem Wege 0,00019 mg (0,19 μ g) Schwefel nachzuweisen. Führt man die Schwefelsäure in Caesiumalaun über, so läßt sich die Empfindlichkeit noch weiter treiben; trotz größerer Löslichkeit gelingt es 0,12 μ g Schwefel als Caesiumalaun sichtbar zu machen. Die Ursache ist in dem großen Molekularvolumen und in der GröÙe der Krystalle des Caesiumalauns zu suchen. Bleisulfat vereinigt ausgeprägte Neigung zu Krystallbildung mit großem Molekularvolumen und geringer Löslichkeit (1:23 000); dementsprechend gelingt es, mittelst Bleisalzen die Grenze der Reaktion bis 0,006 μ g Schwefel vorzuschieben.

Für den Nachweis von Silber unter dem Mikroskop kann man die Krystallisation seines Chlorids aus ammoniakalischer Lösung verwenden. Ein zweites Verfahren beruht auf der Fällung von krystallisiertem Silberchromat aus sauren Silberlösungen. Die Empfindlichkeit dieser beiden Reaktionen ist nahezu dieselbe, obwohl das Molekularvolumen des Chromats nicht viel größer ist als das Molekularvolumen des fast unlöslichen Chlorids. Die Grenze unzweifelhafter Reaktion liegt in beiden Fällen bei 0,15 μ g Silber, diese kleine Substanzmenge verteilt sich aber bei Anwendung des Chlorids auf eine große Zahl von Krystallen, welche so klein ausfallen, daß man 300fache Vergrößerung anwenden muß, um die Würfelform an ihnen feststellen zu können, während die Krystalle des Chromats groß genug sind um ohne Mühe bei 50facher Vergrößerung erkannt zu werden. Dieser Fall zeigt in schlagender Weise den Einfluß, welchen die GröÙe der Krystalle auf die Empfindlichkeit mikrochemischer Reaktionen hat. Die Empfindlichkeit wird hier durch Anhäufung des charakteristischen Reaktionsproduktes um eine kleine Zahl von Krystallisationsmittelpunkten gesteigert. Amorphe Niederschläge haben wenig Wert für mikrochemische Reaktionen. Dasselbe gilt für Farbenänderungen

in Flüssigkeiten, auch dann, wenn dieselben sehr intensiv sind. Die Beurteilung der Farbe pulveriger Niederschläge und farbiger Flüssigkeiten wird um so unsicherer, je weiter man die Vergrößerung treibt.

Die Beeinflussung der Empfindlichkeit durch die Größe der Probetropfen liegt auf der Hand. Man konzentriert so weit wie möglich, man wendet die Reagentien in gesättigter Lösung, am besten, soweit thunlich, in Pulverform an, und arbeitet mit kleinen Probetropfen. Tröpfchen von 1 mm^3 , auf welche sich die Grenzwerte der Reaktionen beziehen, breiten sich auf den Objektträgern zu Scheibchen von 2 mm Durchmesser aus, die bei 50facher Vergrößerung in ganzer Ausdehnung übersehen werden können.

2. Ein Minimum von Zeit. Vielleicht hätte diese Forderung obenan gestellt werden sollen. Sie muß vor allem erfüllt werden, wenn die mikrochemische Analyse allgemeine Verbreitung finden soll. Für Petrographen war es von größter Bedeutung, mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen kleine Splitter der Gemengteile feinkörniger Gesteine untersuchen zu können. Soll das mikrochemische Verfahren in chemischen und technischen Laboratorien Eingang finden, so kommt es vor allem darauf an, mit seiner Hilfe den Zeitaufwand bei chemischen Untersuchungen abzukürzen.¹⁾

Zu diesem Ende wird man gut thun, alle Reaktionen auszuschließen, welche langwierige Vorbereitungen erfordern, ebenso alle Reaktionen von tragem Verlauf. Aus diesem Grunde ist die von Streng vorgeschlagene Reaktion auf Beryllium, mittelst Krystallisation des Chloroplatinats, zurückzuweisen, weil die Krystallbildung nur in einem Exsiccator vor sich geht. Ebenso ist die Fällung von Zirkonium mittelst Kaliumsulfat auszuschließen, weil dieselbe erst nach Ablauf einer halben Stunde sichtbar wird. Noch minder eignet sich die alte, von Haushofer aufs neue empfohlene Methode der Scheidung von Nickel und Kobalt mittelst Oxalsäure und Ammoniak für mikro-

¹⁾ Die Untersuchung einer Lösung, worin Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel enthalten waren, liefs sich in 40 Minuten bewerkstelligen; für die Untersuchung einer anderen Lösung, welche Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth, Zinn, Arsen und Antimon enthielt, war eine Stunde nötig. Eine solche Untersuchung läfst sich auf einem langen Objektträger ausführen, so daß alle Endprodukte neben einander auf demselben Platz finden. Eine Ersparnis an Raum, die auch nicht gering zu achten ist.

chemische Arbeiten. Sie hat den Fehler, daß die Reaktion sich bisweilen einen halben Tag hinzieht.

Filtration kommt nur ausnahmsweise in Anwendung, wo man ohne dieselbe auf wertvolle Reaktionen würde verzichten müssen, die nicht anders als in vollkommen klaren Lösungen auszuführen sind. Hier zeigt sich die Anwendung schwerlöslicher und zugleich gut krystallisierender Verbindungen von der vorteilhaftesten Seite. Soll man nach dem gebräuchlichen Verfahren Calcium und Magnesium neben Aluminium nachweisen, so muß man damit anfangen, das Aluminium mit Schwefelammonium oder mit Ammoniak zu fällen, hiernach muß das Calcium mittelst Ammoniumoxalat abgeschieden und zuletzt das Magnesium durch Natriumphosphat aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden. Bei diesem Verfahren ist man genötigt, zweimal zu filtrieren, man hat inzwischen recht lange auf die vollständige Fällung des Calciumoxalats zu warten, und noch länger auf die Ausscheidung kleiner Mengen von Magnesium. Man kann nicht wohl anders zu Werke zu gehen, weil die Trübung der Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd und Calciumphosphat die Wahrnehmung mikrokrySTALLINISCHER Niederschläge unmöglich machen würde. Bei Anwendung mikrochemischer Reaktionen geht man in ganz anderer Weise vor. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung der drei Metalle scheidet sich das Calciumsulfat $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ in nadelförmigen Kryställchen ab; nach Zusatz von Caesiumsulfat liefert derselbe Tropfen grosse Krystalle von Caesiumalaun; endlich fügt man ein wenig Chlorammonium nebst einem Übermaß von Ammoniak zu und bewerkstelligt in der trüben Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumphosphat die Fällung des Magnesiums. Das Ammonium-Magnesiumphosphat scheidet sich aus warmen Lösungen in gut entwickelten Krystallen ab, die auch bei grosser Kleinheit noch so charakteristisch gestaltet sind, daß nur ein grosses Übermaß von Calcium und Aluminium sie der Wahrnehmung würde entziehen können.

3. Zuverlässigkeit. Um als zuverlässig zu gelten, muß eine Reaktion folgenden drei Bedingungen genügen: Ihr Eintreten muß derart sein, daß es keinen Zweifel bestehen läßt, ihr Verlauf und ihr Endprodukt muß ohne Schwierigkeit wahrzunehmen sein, endlich müssen beide, oder doch jedenfalls das Endprodukt, charakteristisch sein. — Reaktionen, welche durch kleine Änderungen der Temperatur oder der Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflusst werden,

haben keinen Wert. Hierher gehört die Unterscheidung von Cadmium und Zink mittelst Oxalsäure, weil diese in hohem Grade von dem Säuregehalt der Lösung beeinflusst wird, und gleichfalls die Abscheidung von Antimon und von Barium als Bariumantimonyltartrat, weil dieselbe durch die Anwesenheit von Verbindungen anderer Metalle und großer Mengen von Alkalisalzen beeinträchtigt wird.

Abänderung der Form (bisweilen auch der Farbe) von charakteristischen Verbindungen durch die Anwesenheit eines dritten oder vierten Elements ist eine häufig vorkommende Erscheinung. Im günstigen Fall führt sie zu neuen Reaktionen, wofür als Beispiele dienen mögen: die Veränderung von Thallochlorid in Gegenwart von Goldchlorid und das merkwürdige Verhalten von Zink-Mercuri-Rhodanid in Gegenwart sehr kleiner Mengen von Kupfer. Meistens bringt sie unliebsame Störungen, durch Verdecken von Reaktionen und durch Verwischen charakteristischer Einzelheiten. Es kommt recht oft vor, daß Reaktionen, welche in einfachen Lösungen von großem Wert sind, durch derartige Störungen in gemischten Lösungen unbrauchbar gemacht werden. So kann man Cadmium und Zink recht gut mit Hilfe von Oxalsäure auffinden, sind aber beide genannten Metalle in einem Probetropfen zugegen, so zeigt Oxalsäure nur die Anwesenheit von Zink an. — Ist neben Zink wenig Magnesium zugegen, so fällt Oxalsäure nur formlose Knollen, herrscht das Magnesium vor, so entsteht ein gut krystallisierendes Doppeloxalat, dessen Form (hexagonale Täfelchen) mit der Stäbchenform des Zinkoxalats nichts gemein hat. — In Lösungen, die gleich viel Barium und Strontium enthalten, zeigt Schwefelsäure das Barium nicht an; man erhält Mischkrystalle von der Form des Strontiumsulfats. — Calciumtartrat und Calciumkarbonat krystallisieren leicht und schön aus Lösungen, die kein Barium enthalten, ist letzteres zugegen, so erfolgen pulverige und sphärolitische Niederschläge, in denen keines von beiden Metallen zu erkennen ist. — Chlorkalium bewirkt eigentümliche Formveränderungen an den Krystallen von Chlorblei, Chlorammonium kann die Entstehung der Krystalle gänzlich verhindern. Der störende Einfluß von Ammoniumsalzen bei vielen Reaktionen ist wiederholt untersucht worden; viel weniger bekannt ist der nicht minder störende Einfluß von Borsäure und von löslichen Boraten, wodurch u. a. die unterscheidenden Kennzeichen mehrerer Tartrate und Oxalate völlig verwischt werden.

Im Interesse der Bequemlichkeit bei den Beobachtungen, die nicht allein für schnelle Ausführung sondern auch mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Untersuchungen zu wünschen ist, dürfen die charakteristischen Krystalle nicht so klein ausfallen, daß man zu 400facher oder gar 600facher Vergrößerung greifen muß, um sie deutlich zu sehen. Noch ungünstiger gestaltet sich die Sachlage, wenn sehr kleine Krystalle von pulverigen oder flockigen Substanzen in überwiegender Menge begleitet sind; die Auffindung der Kryställchen kann hierdurch außerordentlich mühsam und auch unsicher gemacht werden.

III. Apparat.

1. Das Mikroskop. Jedes Mikroskop, das Wechsel der Vergrößerung von 50 fach bis 200 fach gestattet, kann zu mikrochemischen Beobachtungen benutzt werden. Wünschenswert, wenngleich nicht unerläßlich, sind Nicolsche Prismen und Einrichtung zum Messen von Krystallwinkeln und Auslöschungswinkeln (Fadenkreuz und drehbarer Tisch oder aufgesetzte Drehscheibe.) Künstliche Beleuchtungsapparate und Linsenkombinationen für die Beobachtung von Axenbildern (Abbescher Beleuchtungsapparat, Bertrandsche Linsen) sind entbehrlich. Dasselbe gilt von den teuren und nicht sehr dauerhaften Immersionsobjektiven, die für chemische Arbeiten unbequem sind und auch viel zu starke Vergrößerungen geben. Bewegliche Objektische mit Schlittenverschiebung sind zu verwerfen, da sie bei chemischen Arbeiten zu sehr Beschädigungen ausgesetzt sind. Heizbare Objektische können bei biologischen und petrographischen Untersuchungen gute Dienste leisten; für mikrochemische Reaktionen ist ihre Wirkung viel zu langsam.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Abstand zwischen dem Objekt und der untersten Linse des Mikroskops (Objektabstand), der für das schwächste Objektivsystem mindestens 20, für das stärkere mindestens 3 mm betragen soll. Ein großer Objektabstand erleichtert das Einstellen der Präparate und macht es möglich, unter dem Mikroskop Reagentien zuzufügen und andere Arbeiten an den Präparaten auszuführen (Härteprüfung, Auslesen mit der Präpariernadel), ausserdem läuft man wenig Gefahr, die unterste Linse zu beschädigen. — Kommt es darauf an, das Unterscheidungsvermögen des Mikroskops nach Möglichkeit zu steigern, so ist man auf Kombination von starken Objektiven

mit schwachen Ocularen angewiesen, die gegenwärtig von allen Mikroskopverfertign angewendet wird. Dem Chemiker ist, bis jetzt wenigstens, hieran weniger gelegen, als an den Vorteilen eines großen Objektabstandes, er bedient sich deshalb vorzugsweise schwacher Objektive und stark vergrößernder Oculare. Die Mehrzahl der in den folgenden Abschnitten enthaltenen Beobachtungen sind mit einem Objektiv ausgeführt, das bei einem Objektabstand von 30 mm je nach dem gewählten Ocular Vergrößerungen von 20 bis 90fach giebt. Mit einem schwachen Ocular ist der Durchmesser des Gesichtsfeldes 3 mm. Bei so großem Objektabstand ist ein besonderer Schutz für die unterste Linse nur ausnahmsweise nötig: häufiges Abspülen und Abwischen mit staubfreiem Filtrierpapier oder mit reinem weichem Leinen genügt um sie mehrere Jahre in gutem Stande zu halten. Allerdings möchte ich Schwefelwasserstoff aus dem Arbeitsraum für mikrochemische Untersuchungen verbannt sehen und die Anwendung von Schwefelammonium auf einzelne Reaktionen beschränken, wobei man dafür zu sorgen hat, dasselbe zu beseitigen, sobald es seinen Dienst gethan hat. Salzsäure und Salpetersäure, die meistens in verdünntem Zustande und in kleiner Quantität zur Anwendung kommen, erfordern keine besonderen Vorsichtsmaßregeln, solange man nicht zu stärkeren Objektiven übergeht; dagegen muß man mit Fluorwasserstoff und mit Fluorammonium auch bei großem Objektabstand vorsichtig zu Werke gehen. Als Schutzmittel bietet sich zunächst Bedeckung des Probetropfens mit einer Glasplatte, die durch untergelegte Glasfäden außer Berührung mit der Flüssigkeit gehalten wird.¹⁾ Dies Verfahren ist nicht bequem und läßt oftmals den gewünschten Zweck nicht erreichen. Dagegen ist es unter allen Umständen thunlich und durchaus zweckentsprechend, die Unterlinse des Objektivs zu bedecken. Zu diesem Ende bringt man ein Tröpfchen Wasser oder Glycerin auf dieselbe und legt ein rundes Deckglas auf, oder in Ermangelung eines solchen ein Scheibchen Glimmer, welches man aus einem auf Kork gelegten dünnen Glimmerblatt mit einem scharfen Korkbohrer ausschneiden

¹⁾ Streng benutzt große Deckgläser, auf deren Ecken kleine Stücke Kork geklebt sind. Solche Deckgläser sind wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht gut zu putzen. Um die Verdunstung von Tropfen zu verzögern, gebrauche ich kleine Uhrgläser und quadratische Stücke von Objektträgern, deren Ecken in der Gebläseflamme abgerundet und etwa 1,5 mm aufgebogen sind.

kann. Selbstverständlich müssen Objektive, welche in dieser Weise geschützt wurden, sorgfältig ab gespült und abgewischt werden, bevor das Mikroskop zur Seite gesetzt wird.

Messung der mikroskopischen Krystalle mittelst des Ocularmikrometers kann als Hilfsmittel zur Orientierung in einem verwickelten mikroskopischen Bilde dienen. Der Gebrauch des Ocularmikrometers ist so einfach, daß keine Anweisung und vorhergehende Übung nötig ist. Dagegen mögen einige Bemerkungen über die Reinigung des Mikrometerplättchens Platz finden. Wenige Mikrometeroculare bleiben ohne weiteres Zuthun in gutem Stande, in den meisten stellen sich dunkle Stäubchen ein, deren Zahl allmählich so zunimmt, daß man daran gehen muß, das Plättchen herauszunehmen, um es zu reinigen. Man beachte hierbei, ob die Teilung der Ober- oder der Unterlinse des Oculars zugekehrt ist. Nachdem die gröberen Stäubchen mit einem weichen Pinsel abgekehrt sind, kann die glatte Seite in gewöhnlicher Weise geputzt werden. Die geteilte Seite überfährt man in der Richtung der Teilstriche mit einer frischen Schnittfläche von Holundermark oder man gießt, nach Hartings Vorschrift, einen Tropfen Collodion auf und zieht nach zehn Minuten das sich leicht ablösende Häutchen ab. Dies Mittel entfernt allen Staub, auch aus den feinen Ritzen der Teilung, ohne Gefahr von Beschädigung.

Abbildungen von mikroskopischen Krystallen anzufertigen ist nicht jedermanns Sache. Diejenigen, welche sich mikrochemischer Reaktionen als Hilfsmittel bei qualitativen Analysen bedienen, haben keine Veranlassung sich mit dieser Aufgabe zu beschäftigen, dagegen ist die Möglichkeit, unbekannte Krystallgebilde in richtigen Größenverhältnissen skizzieren zu können, von großem Wert für ein eingehendes Studium, zumal wenn neben den Skizzen kurze Aufzeichnungen über die Entstehungsweise dieser Gebilde gemacht werden. Der photographische Apparat kann hierbei den Zeichner nicht ersetzen, weil es schwierig ist, von farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen gute photographische Bilder zu erzielen, und weil mit den gut entwickelten und richtig gestellten Individuen unvollkommene Krystalle und unentwirrbare Aggregate abgebildet werden. Übrigens empfiehlt sich die Anwendung eines vertikalen Apparats. Die ansehnliche Höhe bringt freilich einige Übelstände mit sich, welche bei Anwendung einer horizontalen Camera wegfallen, doch giebt der Vorteil, daß die Präparate während der Abbildung in der Lage verbleiben,

in welcher sie sich bei der Darstellung und Beobachtung befanden, den Ausschlag zu Gunsten des vertikalen Apparats.

Eine einfache, leicht zu handhabende camera lucida (Zeichnenprisma) ist ein wertvoller Hilfsapparat für diejenigen, die wenig Übung im mikroskopischen Zeichnen besitzen, und leistet auch geübten Beobachtern willkommene Dienste, um sicher und ohne viel Mühe bei dem Entwerfen der Zeichnungen die richtigen Größenverhältnisse einzuhalten. Für das Anlegen von Schattierungen ist sie nicht zu brauchen. Man darf übrigens nicht erwarten, ohne einige Übung mit dem Zeichnenprisma die Umrisse der Objekte genau wiedergeben zu können. Um die Vergrößerungszahlen für die Zeichnungen zu ermitteln, legt man das geteilte Plättchen des Ocularmikrometers auf den Objektisch, überträgt die Teilung (0,1 oder 0,05 mm) mittelst der camera lucida auf Papier und mißt mit einem Millimeterstabe.

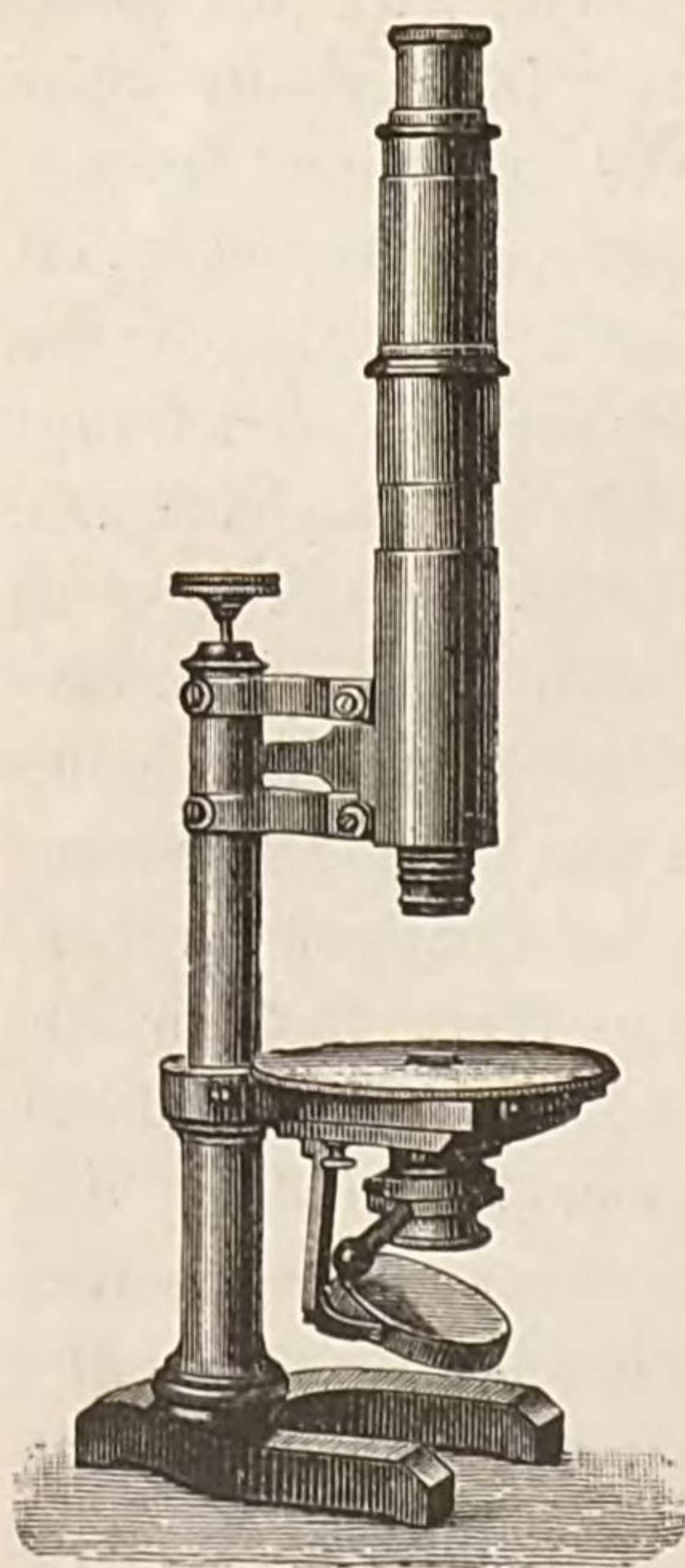


Fig. 1. Mikroskop (7b) von W. & H. Seibert für mikrochemische Arbeiten. $\frac{1}{5}$ der wahren Gröfse.

Komplizierte Beleuchtungsapparate sind überflüssig. Eine gute Mikroskopierlampe kann für Beleuchtung der Objekte von oben her von Nutzen sein; an dunklen Tagen auch für Beleuchtung mit durchgehendem Licht.

Durch Anwendung des Mikrospektroskops kann das Aufsuchen einiger Elemente (u. a. von Didym und von Erbium) erleichtert werden. Im ganzen wird der Apparat wenig benutzt, weil das Einstellen der Objekte mühsam und zeitraubend ist.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über Ankauf und Prüfung eines Mikroskops für chemische Arbeiten. Reichlich ausgestattete Instrumente, die auch für petrographische Untersuchungen ausreichen, berechnet die Firma W. & H. Seibert in Wetzlar mit 250 Mk. (Stativ 11). Als besonders preiswürdig und hauptsächlich für mikrochemische Arbeiten bestimmt, ist das

Mikroskop 7b derselben Firma zu nennen (150 Mk.) Dasselbe (Fig. 1) ist mit einem drehbaren, von 2 zu 2 Graden geteilten Objektisch, mit polarisierenden Prismen, mit zwei Objektiven (0 und 3, von 44,4 und 8,5 mm

Brennweite und zwei Ocularen (II und IV) ausgestattet, deren eines ein Fadenkreuz, das andere ein Mikrometerplättchen enthält. Die Vergrößerungen sind 40, 80, 150 und 300, der Objektabstand des schwächeren Objektivs ist nahezu 50 mm.

Als Probeobjekte für das schwächste Objektiv eines Mikroskops, das zu chemischen Arbeiten dienen soll, sind Kaliumchloroplatinat und Gips zu empfehlen, beide aus Lösungen abgeschieden, die so weit verdünnt sind, daß die Krystallbildung erst nach Ablauf einer Minute beginnt. Unter diesen Umständen muß das schwächste Objektiv nach fünf Minuten die Oktaëder des Chloroplatinats und die schiefen, oft zu Schwalbenschwanzzwillingen verwachsenen Prismen des Gipses ohne Schwierigkeit und vollkommen deutlich sichtbar machen. Für das stärkere Objektiv kann Ammonium-Magnesiumphosphat benutzt werden, aus einer warmen ammoniakalischen Lösung (1 T. Magnesium, 20 000 Wasser) durch Natriumphosphat gefällt, oder Chlorsilber, bei 2000 facher Verdünnung aus einer Lösung in verdünnter Ammoniakflüssigkeit krystallisiert.

Nächst dem Mikroskop sind die Objektträger zu erwähnen, welche bei mikrochemischen Arbeiten vielseitige Anwendung finden und dementsprechend auch höheren Anforderungen genügen müssen, als bei anderweitigen mikroskopischen Beobachtungen. Bei mikrochemischen Arbeiten dienen sie nicht allein als Unterlage für die Untersuchungsobjekte sondern auch an Stelle von Reagiergläsern und von Abdampfschalen. Demgemäß müssen sie schnellen Wechsel der Temperatur aushalten ohne zu springen und dürfen von Säuren und alkalischen Flüssigkeiten auch bei Siedhitze nicht merklich geätzt werden. Objektträger, die von Seibert in Wetzlar und von Fuchs in Berlin bezogen waren, haben sich als genügend dünn und gut gekühlt erwiesen. Mit einiger Vorsicht kann man Schwefelsäure auf ihnen verdampfen, was einer Erhitzung auf 300° entspricht. Ab und zu wird auch bei aller Vorsicht ein Objektträger zerspringen, man thut deshalb gut, sich mit einem Vorrat derselben zu versehen, und bei feineren Arbeiten, wo es darauf ankommt, Substanzverlust auszuschließen, das Erhitzen und Abdampfen über einem Porzellanteller auszuführen.

Außer Objektträger gewöhnlichen Formats (76×26 mm) ist ein kleiner Vorrat von kürzeren erforderlich, die man sich durch Halbierung der eben erwähnten verschafft, oder man nimmt Objektträger von

dem Format, das bei Petrographen gebräuchlich ist (48×28 mm). Man gebraucht die kurzen Objektträger für Winkelmessungen, da die längeren hierbei häufig an den vertikalen Teil des Stativs stoßen, außerdem dienen sie zum Auffangen flüchtiger Substanzen bei mikrochemischen Destillationen und Sublimationen, und zum Bedecken von Tropfen, die behufs langsamer Krystallisation gegen Staub und schnelle Verdunstung geschützt werden müssen. Für die beiden letztgenannten Anwendungen ist es zweckmässig die Ecken von einigen kurzen Objektträgern in der Gebläseflamme abzurunden und derart zu stauchen, daß vier Füßchen von 1 bis 1,5 mm Höhe entstehen.

Deckgläser kommen bei mikrochemischen Arbeiten verhältnismässig selten zur Verwendung, und niemals zum Bedecken der Probetropfen. Runde Deckgläser von 10 mm Durchmesser dienen zum Schutz der Objektive (s. S. 12), mit einem Dutzend derselben reicht man geraume Zeit. Außerdem braucht man quadratische Deckgläser von 18 mm Kantenlänge (2—3 Dutzend) für schnelles und starkes Erhitzen, das auf Objektträgern nicht so gut auszuführen wäre¹⁾ und zum Bedecken von Platinlöffelchen bei Destillationen und Sublimationen.

Gefirnifste Objektträger. Für Reaktionen, welche die Anwendung von Fluorwasserstoff, Kieselfluorwasserstoff oder Fluorammonium erfordern, müssen Objektträger benutzt werden, die mit einer dünnen Schicht Kanadabalsam überzogen sind. Das einfachste und kürzeste Verfahren für das Firnissen ist Aufstreichen einer dicken Lage von weichem, nötigenfalls mit Terpentinöl verdünntem Balsam, gelindes Erwärmen und abtropfen lassen, bis ein dünner und recht gleichmässiger Überzug erzielt ist. Man erwärmt alsdann in einem Trockenkasten oder auf einer Eisenplatte bis zu starkem Dampfen und fährt hiermit fort, bis eine abgekühlte Probe keinen Eindruck vom Fingernagel annimmt. Man achte darauf, nicht zu lange und auch nicht zu stark zu erhitzen; im ersteren Fall erhält man Überzüge, die unter dem Erkalten rissig werden, im letzteren Fall werden sie gelb oder bräunlich. Es hält schwer mit diesem Verfahren glatte ebene Flächen zu erhalten. Leichter erhält man tadellose Überzüge,

¹⁾ Für schnelles und starkes Erhitzen sind dünne Plättchen von farblosem Glimmer sehr zu empfehlen. Man spaltet Platten von 6—8 cm (von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstrasse 58 zu beziehen) zu beliebiger Dünne, und zerschneidet die abgespaltenen Blätter mit einer scharfen Schere.

wenn man nur kurze Zeit erwärmt und das Erhärten durch Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt, wofür ungefähr zwei Monate nötig sind, bei einer Temperatur von 50° acht bis zehn Tage. Schneller kommt man zu dem gesuchten Ziel mit einem Firnis aus abgedampftem Balsam und einem flüchtigen Lösungsmittel. Man erhitzt weichen Balsam in einer Abdampfschale mit flachem Boden bis er sich nach dem Erkalten pulvern läßt, und löst das Pulver in so viel Äther oder Schwefelkohlenstoff, daß man einen Firnis von ölicher Konsistenz erhält. Einige Proben mit zerbrochenen Objektträgern geben den nötigen Anhalt für Korrektur der Härte und Sprödigkeit durch Zusatz von weichem Balsam. Man gießt den Firnis wie Kollodion auf die gelinde erwärmten Glasplatten, läßt den Überschufs ablaufen, wischt den Randwulst mit Filtrierpapier ab, läßt bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten und kann die Objektträger nach zehn Minuten in Gebrauch nehmen. Als ein Mangel dieser Firnisse ist anzumerken, daß die Überzüge, die man damit erhält, bisweilen trübe und porös ausfallen. Die Ursache ist in Kondensation von atmosphärischem Wasser zu suchen, veranlaßt durch das schnelle Verdunsten des Lösungsmittels. Das Wasser löst sich im Äther, verdunstet langsamer als dieser und bleibt zum Teil in dem erhärtenden Balsam eingeschlossen. Hat man, nach der Vorschrift von Streng, Äther als Lösungsmittel genommen, so wird man öfter diesem Übelstand begegnen, doch ist auch die Lösung in Schwefelkohlenstoff nicht frei von demselben, wenn man damit in feuchter Luft und auf kalten Platten arbeitet. — Klare und vollständig erhärtete Schichten von Kanadabalsam kann man ohne Schaden durch Waschen mit kaltem Wasser und behutsames Abreiben mit einem weichen Tuch reinigen. Wasser und verdünnte Säuren kann man lange Zeit darauf stehen lassen, dagegen werden sie durch Lösungen von Alkalien und auch durch Ammoniak schnell getrübt und erweicht.¹⁾

Zum Abdampfen von Fluorwasserstoff, zu Sublimationen, zum Glühen und Aufschließen benutzt man kleine Platinlöffel, von 9 bis 15 mm Durchmesser. Löffel mit angenietetem Stiel sind zu

¹⁾ Kürzlich erhielt ich von Dr. Muencke (Berlin, Luisenstraße 58) dünne Plättchen von nahezu farblosem Celluloid, welche ihrer Dauerhaftigkeit und Formbarkeit halber gefirnistem Glase weit vorzuziehen sind. Man kann sie zwischen Glasplatten oder Uhrgläsern, die auf 100° erwärmt sind, nach Belieben formen. Von Säuren werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

verwerfen, weil es unmöglich ist, die Fuge zwischen Löffel und Stiel vollkommen zu reinigen¹⁾; man wähle deshalb solche, die aus einem Stück gestanzt sind, mit einem kurzen Ansatz statt des Stiels, an dem man sie mit der Platinpinzette faßt. Eine Lötrohrpinzette ist hierfür recht brauchbar, sonst ist für mikrochemische Arbeiten eine weniger steife Pinzette gewöhnlicher Form vorzuziehen. Man läßt eine solche mit Spitzen aus starkem Platinblech versehen (3 mm breit und 15 mm lang), die angenietet und nachher mit Silber verlötet werden und kann sie dann im Notfall auch als Spatel brauchen. Zweckmäßiger ist ein Spatel aus dünnerem Platinblech (0,2 mm), das zwischen zwei Streifen von dickerem Nickelblech festgenietet und verlötet wird. Dem Platin gebe man 6 mm Breite und 25 mm Länge. Ein solcher Spatel ist sehr nützlich, er dient nicht allein zum Aufnehmen von Niederschlägen, die an Glas oder Filtrierpapier haften, sondern auch zu allen Arbeiten, die mit größeren Substanzmengen in Platinlöffeln ausgeführt werden, und hat den Vorzug, sich leicht reinigen zu lassen. Für sehr kleine Proben glüht und schmelzt man an dünnem Platindrath, den man in derselben Weise, wie für Lötrohrproben, biegen kann.

Lampen für mikrochemische Arbeiten müssen so eingerichtet sein, daß man die Flamme beliebig verkleinern kann. Eine Flamme von 10 mm Länge ist für das Erhitzen und Konzentrieren kleiner Tropfen noch zu groß. Am besten haben sich Blaubrenner mit doppelter Gaszuführung bewährt (Brenner mit Sparflamme), die nach dem Auslöschen der größeren blauen Flamme ein leuchtendes Flämmchen geben. Meistens wird man die Brenneröffnung für dieses Flämmchen durch Drücken und Klopfen noch verengern müssen; sie wird dann schließlich mit einer Nähnadel auf die richtige Größe und Rundung gebracht. Bei geringeren Ansprüchen kann man sich mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner behelfen, von welchem man

¹⁾ Es empfiehlt sich, die Löffelchen in dicken Gipsbrei einzuformen. Sie werden zu dem Ende von außen mit ein wenig Öl befeuchtet bis an den Rand in eine mit Gipsbrei gefüllte Papp- oder Holzschachtel eingedrückt. Nach dem Glattstreichen, Erhärten und Trocknen der Masse nimmt man die Löffelchen heraus und tränkt den Gips mit Schellackfirnis, bis er schwach glänzend wird. Man kann alsdann die Innenseite der Löffel gründlich blank reiben, ohne sie zu verbiegen und ohne Abbröckeln und Stäuben der Gipsform fürchten zu müssen.

das Brennerrohr mit den Luftöffnungen abgeschraubt hat. Die Flamme einer Spirituslampe klein genug zu machen, hat große Schwierigkeit; leichter geht es, wenn dem Spiritus 5% Terpentinöl zugesetzt wird. Wo kein Gas zur Verfügung steht, sind fette Öle der beste Brennstoff; als Docht dient ein Nachtlicht, oder aber man steckt ein kurzes Stück einer engen Glasröhre durch eine Korkscheibe und zieht einen dicken Baumwollfaden hindurch. — Ein kleines Wasserbad, wie es von Streng vorgeschlagen ist¹⁾, leistet für das Abdampfen gute Dienste. Sollen kleinere Tropfen nicht zur Trockne abgedampft, sondern in solcher Weise konzentriert oder erhitzt werden, daß der Rand möglichst wenig eintrocknet, so gelingt dies besser über einer freien Flamme, wenn dieselbe nur klein genug ist. Ist die gewünschte Konzentration erreicht, so legt man den Objektträger, behufs schneller Abkühlung auf eine dicke Metallplatte, am einfachsten auf den Fuß des Mikroskops. Muß ein Probetropfen möglichst schnell erhitzt und wieder abgekühlt werden, so wird auf das in der Hand gehaltene Ende eines langen Objektträgers ein Deckglas gelegt und auf dieses, in eine der vorderen Ecken, der Probetropfen gebracht. Nun wird die entsprechende Ecke des Objektträgers über einer kleinen Flamme stark erhitzt, das Deckglas mit dem Tropfen auf die heiße Stelle geschoben und sobald die verlangte Wirkung erreicht ist, auf die kalte Hälfte des Objektträgers zurückgebracht.

Die Tropfgläser des Handels liefern Tropfen von ungefähr 0,05 cm³. Solche Tropfen sind viel zu groß für die hier in Frage kommenden Arbeiten. Gilt es, die Genauigkeit möglichst weit zu treiben, so kann man bis zu Tröpfchen von 1 mm³ heruntergehen, die sich auf dem Objektträger über eine Kreisfläche von 2 mm Durchmesser ausbreiten. Die weiter unten angegebenen Grenzwerte der einzelnen Reaktionen beziehen sich alle auf Tröpfchen von 1 mg. Zur Handhabung so kleiner Flüssigkeitsmengen dienen Pipetten, die aus dünnen Glasröhren gefertigt sind, oder Capillarröhrchen (0,2 — 1 mm), durch Ausziehen dünner Röhren hergestellt. Die letzteren bieten gegen Pipetten den Vorteil, daß ihre Anfertigung so wenig Zeit kostet, daß man sie nach einmaligem Gebrauch fortwirft und sich nicht mit zeitraubendem und unsicherem Reinigen aufhält. Für destilliertes Wasser ist eine kurze Pipette zu empfehlen, deren

¹⁾ Streng, Anleitung z. Bestimmen d. Mineralien. Gießen, 1890. S. 64.

Spitze so weit verengert ist, daß sie Tröpfchen von 2—3 mg giebt, wenn man das obere Ende mit dem Finger schließt und mit der Spitze auf den Objektträger tippt. Zur Handhabung der Reagentien dienen Platindrähte von 25 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser in Glasstäbchen eingeschmolzen oder in Nadelhalter eingeklemmt. Häkchen von dünnerem Draht, von mir bei früherer Gelegenheit empfohlen, haben den Vorzug, von flüssigen Reagentien stets nahezu dasselbe Quantum aufzunehmen, wenn sie gut gereinigt sind, aber auch den Nachteil, daß die Reinigung viel weniger leicht zu bewerkstelligen ist, als bei dickeren geraden Drähten, für welche Abreiben, Spülen und Ausglühen genügt, um auch fest anhaftende Verunreinigungen in wenigen Sekunden zu beseitigen.

Filtriertrichter sind für mikrochemische Arbeiten nicht geeignet, auch dann nicht, wenn man sie, nach dem Vorschlage von Rosenbusch¹⁾, mit der Luftpumpe verbindet. Der Apparat ist unhandlich, man hat, auch mit den kleinsten Trichtern, zu viel Flüssigkeit nötig, überdies ist das Verspritzen derselben auf den Objektträgern sehr lästig und kaum zu vermeiden.

Filtrierpipetten, die von Bakteriologen viel gebraucht werden, erfordern ebenfalls zu viel Flüssigkeit, und was schlimmer ist, sie filtrieren nur einen Teil derselben.

So weit möglich, vermeidet man das Filtrieren, man läßt absetzen und giebt der geklärten Flüssigkeit Gelegenheit zum Ablaufen oder saugt sie mit Capillarröhren ab. Hat man mehr als 0,2 cm³ trübe Flüssigkeit, so läßt sich das Absetzen mittelst einer kleinen Centrifuge in hohem Grade beschleunigen. Die den Apparaten beigegebenen Röhren sind für Quantitäten unter 1 cm³ zu weit, dafür dienen Röhren von 2 bis 5 mm innerem Durchmesser, am einen Ende zu einer stumpfen Spitze mit einer Öffnung von 0,5 mm ausgezogen, die nach dem Füllen mit einer Kautschukkappe geschlossen wird. Das obere Ende wird mit einem zusammengefalteten Papierstreifen umwickelt und die Vorkehrung so in eine der beigegebenen Röhren gesteckt. Dies Verfahren ist bis zu 0,2 cm³ mit Vorteil anzuwenden, für noch kleinere Quantitäten werden die Röhren zu eng. Mit einer Muenckeschen Laboratoriums-Centrifuge (2000—3000 Umläufe in der Minute) wurde Bariumsulfat, aus kalter neutraler Lösung gefällt, in

¹⁾ Mikrosk. Physiogr. d. Miner. u. Gesteine. Stuttgart, 1873. Bd. I., 109.

1 $\frac{1}{2}$ Minuten, basisches Ferriacetat in 2 $\frac{1}{2}$ Minuten, aus sehr verdünnten Lösungen gefälltes Berlinerblau in 4 Minuten abgeschieden, und zwar so vollständig, daß die Flüssigkeit nur Spuren von Färbung oder schwaches Opalisieren zeigte. Sie wird mit einem Glasröhrchen abgesogen, der Niederschlag mit dem Wasserstrahl aus einer Spritzflasche aufgerührt, wobei man nötigenfalls mit einem Draht oder einem dicken Glasfaden nachhilft, und nochmals zum Absetzen gebracht. Sollte er zu geringfügig sein, so wird gleich zu Anfang eine geeignete unlösliche Substanz zugesetzt (grobkörniges Bariumsulfat, Chlorsilber, Kalomel, Stärke, Jodoform, Acetanilid) die meistens das Absetzen beschleunigt. Zuletzt wird die Kautschukkappe abgezogen, wobei man das obere Ende der Röhre verschlossen hält, aber doch nicht ängstlich zu sein braucht, weil der Bodensatz die Konsistenz von Tubenfarben zu haben pflegt und erst ausläuft, wenn man die geschlossene Röhre erwärmt und ihre Spitze auf eine Glasplatte aufstößt. Die letzten Reste muß man mit einem Tropfen Wasser und einer kleinen Federfahne losmachen, und wenn man auch sie gewinnen will, die trübe Flüssigkeit abdampfen.

Kleinere Flüssigkeitsmengen läßt man 1—2 Minuten, im Notfall bis 5 Minuten absetzen, am liebsten in einer der Ecken des Objektträgers, schiebt dann langsam und vorsichtig ein keilförmig geschnittenes Hölzchen unter eine der Langseiten und versucht, ob sich klare Flüssigkeit mit dem Platindraht nach abwärts ziehen läßt. Gelingt dies, so zieht man langsam und stetig einen Flüssigkeitsfaden von 1,5—2 mm Breite bis zur nächsten Ecke und weitet sein Ende langsam zu einem Tropfen aus. In demselben Maße wie dies geschieht, strömt die Flüssigkeit nach. Zuletzt wird der Objektträger ziemlich steil aufgerichtet, die letzten Reste klarer Flüssigkeit werden durch Streichen mit dem ziemlich flach angelegten Platindraht in den unteren Tropfen übergeführt und der Verbindungskanal mit einem Röllchen Filtrierpapier durchschnitten. Jetzt kann der Objektträger wieder flacher gelegt und der Niederschlag durch Zufügen von Wassertropfen aus einer Capillarpipette ausgewaschen werden. Mehrere schwierige Niederschläge, wie Kieselsäure, die Hydroxyde von Magnesium, Eisen, Aluminium, fügen sich dieser Behandlung nach vorherigem Abdampfen und behutsamem Aufweichen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel. Für die Fälle, wo auch dieser Kunstgriff nicht zum Ziel führt, bleibt nur Filtrieren übrig.

Ein gutes Verfahren für Filtration bei mikrochemischen Untersuchungen, das einzige, welches allen billigen Anforderungen genügt, ist das von Streng¹⁾ angegebene. Er legt den Objektträger mit dem zu filtrierenden Tropfen auf den Boden einer umgestülpten Pappschachtel, welcher man durch geeignetes Beschneiden der Ränder eine leichte Neigung nach vorn gegeben hat. Er läßt die vordere Kante des Objektträgers 5 mm über den Rand der Schachtel vorstehen, legt einen reinen Objektträger darunter und führt die Flüssigkeit mittelst eines Streifens Filtrierpapier von 2 mm Breite auf diesen über. Eine gleichfalls von Streng herrührende Verbesserung dieses Verfahrens besteht darin, den Papierstreifen in Gestalt eines Y zu schneiden, zwei Schenkel desselben mit einem Wassertropfen auf dem oberen Objektträger zu befestigen, den dritten mit dem unteren Objektträger in Berührung zu bringen und schließlich den zu filtrierenden Tropfen zwischen die oberen Schenkel fließen zu lassen. Die Masse, welche Streng den gabelförmigen Papierstreifen giebt (2 mm breit, 25 mm lang), sind größer als nötig; sie können füglich auf 1 mm und 10 mm herabgesetzt werden. Das Filtrieren geht alsdann noch schnell genug von statten, und es wird viermal so wenig Flüssigkeit in dem Papier zurückgehalten. Die Masse der Unterlage sind entsprechend kleiner zu nehmen. Recht zweckmäÙig sind schräg gehobelte Holzleisten (50 mm lang, 30 mm breit, vorn 5 mm, hinten 7 mm hoch), die man auf Brettchen von der doppelten Breite nagelt. Im günstigsten Fall beläuft sich die in dem Papier zurückgehaltene Flüssigkeit auf 5 mg, man kann also nicht weniger als 0,01 cm³ nach diesem Verfahren filtrieren. Das Auswaschen wird mit kleinen Wassertropfen in derselben Weise ausgeführt wie die Filtration und bietet keinerlei Schwierigkeit; dagegen ist es nicht immer leicht, kleine Mengen von Niederschlägen, die in das Papier eingedrungen sind, weiterer Untersuchung zugänglich zu machen.

Kann man die Flüssigkeit außer Acht lassen, so gelangt man auf anderem Wege viel schneller zum Ziel, indem man dieselbe von Filtrierpapier oder von gebranntem Thon aufsaugen läßt. Hierbei ist zu beachten, daß die Menge des Niederschlages nicht gar zu klein sein darf, weil sonst zu viel davon in die poröse Unterlage eindringt. Zusätze von indifferenten unlöslichen Substanzen (Bariumsulfat, Chlorsilber u. a.) sind hier noch mehr von Nutzen

¹⁾ Anleitung z. Bestimmen der Mineralien. S. 65.

als bei dem Ausschleudern. Oftmals läßt sich ein Teil der Flüssigkeit klar abziehen, während vollständige Scheidung von Flüssigkeit und Niederschlag nach dem Dekantiervorgang Schwierigkeiten macht. In solchen Fällen ist das Absaugen besonders vorteilhaft. Die Trübe wird mit einem Capillarrohr Tropfen für Tropfen auf denselben Fleck eines Päckchens Filtrierpapier von 8—12 Lagen gebracht. Sie hinterläßt ein fest zusammenhaltendes Klümpchen, das mit einem Tropfen Wasser ausgewaschen, mit dem Spatel abgenommen und auf diesem wieder in Lösung gebracht wird. Dies Verfahren fördert etwa dreimal so schnell als die Scheidung durch Filtrieren.

Schutzbleche aus Platinfolie sind von Streng vorgeschlagen¹⁾, um auf Dünnschliffen einzelne Krystalle für die Behandlung mit Lösungsmitteln abzugrenzen. In ein Stückchen Platinfolie wird mit einer Nähnadel eine feine Öffnung gemacht, deren aufgetriebener Rand abgeschliffen werden muß, weil derselbe die Diffusion des Ätzmittels verzögern würde. Alsdann wird das Schutzplättchen mit Kanadabalsam aufgeklebt, so daß die feine Öffnung sich über dem zu ätzenden Kryställchen befindet; nach dem Erkalten wird der Kanadabalsam, welcher in die Öffnung eingedrungen ist, mit Alkohol fortgeschafft und das Ätzmittel aufgetragen. — Es ist keineswegs leicht, die feine Öffnung auf kleine Krystalle einzustellen, und es kommt gar zu leicht eine kleine Verschiebung bei dem Schmelzen des Kanadabalsams vor. Ein anderes Verfahren soll im zweiten Teil (§ 100) mitgeteilt werden.

Von anderen Bedarfsgegenständen sei noch erwähnt: ein kleiner Achatmörser und Streifen von Pergamentpapier oder Hanfpapier, zur Bedeckung von Körnern, die zerdrückt werden sollen, sowie Streifen von reinem, staubfreiem Filtrierpapier, zum Aufsaugen kleiner Flüssigkeitsmengen, zum Reinigen von Platindrähten u. s. w. Einzelne Hilfsapparate, die in besonderen Fällen zur Anwendung kommen, sollen im zweiten Teil beschrieben werden.

IV. Reagentien.

1. Destilliertes Wasser. Wird in einer kleinen Spritzflasche oder in einem Tropfglase bewahrt. Muß häufig durch frisch destilliertes ersetzt werden, weil es im Laufe einiger Tage auch aus hartem Glase Spuren von Alkali und Kieselsäure auszieht.

¹⁾ Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. S. 68—69.

2. Alkohol. Kommt als Lösungsmittel selten in Anwendung; öfter zur Beschleunigung von Krystallbildung (von Gips, von Natriumantimoniat) und als Reduktionsmittel (Kaliummanganat, Kaliumosmiat).

3. Schwefelsäure. Konzentrierte Säure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

4. Salpetersäure. Gleiche Volumina Wasser und Säure von 1,4 spezif. Gewicht.

5. Chlorwasserstoffsäure. Die für qualitative Untersuchungen gebrauchte Säure von 1,12 spez. Gewicht ist auch für die meisten mikrochemischen Reaktionen zu verwenden. — Die Säuren 3, 4 und 5 müssen von Zeit zu Zeit auf Calcium, Kalium und Ammonium untersucht werden. Man verdampfe einige Tropfen auf Platina. Bleibt ein irgend erheblicher Rückstand, so ist die Säure zu verwerfen. Ein flüchtiger Rückstand weist auf Ammonium und damit auf die Notwendigkeit, für besseren Verschluss der Fläschchen zu sorgen.

6. Fluorwasserstoffsäure. Auf Platin verdampft darf sie keinen Rückstand von Fluorverbindungen zurücklassen. Gewöhnlich bleibt ein geringer bräunlicher Rückstand von organischen Substanzen, die aus den Vorratsflaschen ausgezogen sind. Zur Aufbewahrung dienen Flaschen aus Ebonit, für kleine Quantitäten Röhren aus demselben Material.¹⁾ Da die Aufbewahrung dieses Reagens oft Unannehmlichkeiten mit sich bringt, wird man meistens dem folgenden den Vorzug geben.

7. Fluorammonium. Ist mit Chlornatrium auf Verunreinigung durch Fluosilikat zu untersuchen (39,a). Kann gereinigt werden durch Erwärmen mit ein wenig Ammoniakflüssigkeit und Sublimieren des trockenen Rückstandes in einem Platintiegel. Das erste und letzte Viertel wird verworfen, das Übrige wird gröblich gepulvert und in einer Büchse von Ebonit bewahrt. In Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst kann es an Stelle von Fluorwasserstoffsäure angewendet werden, jedoch ist seine Wirkung minder kräftig. Wird es zum Aufschließen von Silikaten benutzt, die auf Alkalien untersucht werden sollen, so muß nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure stark erhitzt werden, um irrige Schlüsse auf die Anwesenheit von Kalium, Rubidium und Caesium zu verhüten. Für Reaktionen bei denen Fluorkalium oder Fluornatrium zur Anwendung kommen, stellt man dieselben für den

¹⁾ Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58.

jeweiligen Versuch durch Erwärmen von Fluorammonium mit dem betreffenden Alkali her.

8. Essigsäure. Eisessig, mit dem zehnten Teil Wasser versetzt. Dient zum Neutralisieren und Ansäuern bei Versuchen mit Uranylsalzen und mit Kaliumnitrit, auch zum Verzögern einiger Reaktionen.

9. Ameisensäure dient ausschließlich zur Fällung der Ceritmetalle bei Scheidungen.

10. Oxalsäure, in kleinen Krystallen oder als Pulver, wird häufig als Fällungsmittel angewendet.

11. Weinsteinsäure, gröblich gepulvert, kann bei Scheidungen als Lösungsmittel für Antimonoxyd angewendet werden.

12. Kieselsäure. Man nehme das feine Pulver, welches bei der Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Nebenprodukt erhalten wird.

13. Ätzkali.) Beide müssen heiß in einem warmen Mörser

14. Ätznatron.) zerstoßen werden. Lösungen dürfen nicht in Glasflaschen bewahrt werden, da sie Glas stark angreifen. Ätznatron dient als Fällungsmittel für Niobsäure und Tantalsäure, ferner als Lösungsmittel und Reagens für Zink.

15. Ammoniakflüssigkeit von 0,93 spez. Gewicht. — Es ist ratsam, das Fläschchen mit Ammoniakflüssigkeit von den Flaschen mit anderen flüssigen Reagentien getrennt zu halten, da sonst leicht Krusten von Ammoniumsalzen um die Stopfen entstehen.

16. Magnesium. Man nehme das Magnesiumpulver des Handels. Es dient zur Reduktion von Nitraten und von Seleniumdioxyd.

17. Zink. Ein Stäbchen reines Zink wird nach Erwärmung auf 150° zu dünnem Blech geschlagen oder gewalzt. Es dient als Reduktionsmittel für mehrere Metalle.

18. Eisen. Dünnes Eisenblech, befeilt oder mit Schmirgelpapier geputzt. Dient zum Ausfällen von Kupfer und zur Bereitung von Ferrosulfat und Ferrochlorid.

19. Zinn, als Blech und als Stanniol, zur Darstellung von Stannochlorid, zur Fällung von Phosphorsäure, Arsensäure, von metallischem Antimon und Wismuth.

20. Kaliumnitrat,) in kleinen Krystallen oder in Pulverform.

21. Kaliumchlorat,) Oxydations- und Chlorierungsmittel.

22. Wasserstoffsuperoxyd dient in einigen Fällen als Oxydationsmittel.

23. Kaliumnitrit, gesättigte Lösung. Ein wertvolles Reagens,

für Oxydationen und zur Fällung von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Rhodium.

24. Natriumbikarbonat, als feinkrystallinisches Pulver. Als Fällungsmittel ist es im allgemeinen dem gewöhnlichen Karbonat vorzuziehen. Wo letzteres angewendet werden muß, bereitet man dasselbe durch Erhitzen von ein wenig Bikarbonat.

25. Ammoniumkarbonat. Gepulvertes Sesquikarbonat des Handels. Es dient zu Fällungen, wie das vorige Reagens, außerdem als Lösungsmittel für die Karbonate und Oxalate von Beryllium, Uranyl, Yttrium und Thorium. Verflüchtigung wird am leichtesten durch Einfetten des Stopfens mit ein wenig Vaseline vorgebeugt.

26. Rubidiumchlorid, gepulvert. Übertrifft das sonst gebräuchliche Kaliumchlorid an Empfindlichkeit als Reagens für Platin, Iridium, Titan, und Zirkonium.

27. Caesiumchlorid. Bewahrung und Gebrauch wie 26. Ist demselben an Empfindlichkeit überlegen. Das beste Reagens für Aluminium.

28. Natriumchlorid, gepulvert. Findet Anwendung bei dem Nachweis von Silicium, Fluor und Antimonsäure.

29. Ammoniumchlorid, gepulvert. Dient zur Auffindung von Magnesium, Vanadin und Platin.

30. Kaliumjodid, fein gepulvert. Kommt oft zur Anwendung als Reagens für Blei, Thallium, Quecksilber, Palladium, Antimon, Wismuth, Arsen und Selen. Für Scheidungen verdient Ammoniumjodid den Vorzug, obwohl dasselbe zerfließlich ist und durch den Sauerstoff der Atmosphäre allmählich zersetzt wird.

31. Kaliumferrocyanid, entwässert und gepulvert. Außer den bekannten farbigen Niederschlägen in Lösungen von Eisen und Kupfer bringt es krystallinische Fällungen in Lösungen von Cerium, Lanthan, Didym, Barium und Calcium hervor. Das Ferricyanid wird wenig gebraucht; es giebt charakteristische Niederschläge in Lösungen von Zink und Cadmium.

32. Ammoniumsulfocyanat, in gesättigter Lösung. Mit Kobaltacetat dient es als Reagens für Mercuriverbindungen; wird es bis zur Wiederauflösung des entstehenden Niederschlages einer Lösung von Mercurichlorid zugesetzt (11,6), so erhält man ein wertvolles Reagens für Kobalt, Kupfer und Zink.

33. Ammoniumfluosilikat, als Pulver. Es kann durch Sättigen

von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammoniumkarbonat, oder, weniger bequem, durch Eintragen von Kieselsäure in eine konzentrierte, heiss gehaltene Lösung von Fluorammonium (bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs) erhalten werden. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand sublimiert. Das erste Viertel kann Fluorammonium enthalten. Dies Reagens dient an Stelle von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Auffindung von Natrium und Barium.

34. Kaliumsulfat, grobes Pulver. Dient zum Nachweis von Wismuth, und mit Zusatz von Schwefelsäure, als Aufschliessungsmittel.

35. Natriumsulfat, entwässert und gepulvert, dient zu Abscheidung der Ceritmetalle, (Trennung von Yttrium und Zirkonium.)

36. Kaliumbichromat, gepulvert. Reagens auf Silber, Blei, Merkuroverbindungen und zur Unterscheidung des Bariums von Strontium. Ammoniumbichromat hält sich ebenso gut und verdient für Scheidungen den Vorzug.

37. Kaliumoxalat, gepulvert. Reagens auf Beryllium, Cadmium und Stannoverbindungen.

38. Kaliumbioxalat, als Pulver. Giebt in Lösungen von Wismuth und von Zirkonium charakteristische Doppeloxalate. Die beiden Reagentien 36 und 37 sind auf Verunreinigung mit schwerlöslichen Oxalaten zu prüfen. Einige Kryställchen werden unter 80facher Vergrößerung in einen Wassertropfen gebracht. Fallen winzige Krystalle ab, die geraume Zeit der Auflösung Widerstand leisten, so thut man besser, das Salz zu verwerfen, als sich mit Reinigung durch Umkrystallisieren aufzuhalten.

39. Kaliumtartrat, oder statt desselben entwässertes und gepulvertes Seignettesalz. Es giebt in Lösungen von Calcium und Strontium sehr schön krystallisierende Niederschläge.

40. Natriumacetat, getrocknet und gepulvert. Kann als Reagens für Uranyl, Tantal und Niob dienen. Handelt es sich darum, starke Säuren unschädlich zu machen, so verdient eine gesättigte Lösung von Ammoniumacetat den Vorzug.

41. Natriumphosphat, getrocknet und gepulvert. Ein sehr empfindliches Reagens für Magnesium in ammoniakalischer, für Molybdan und Wolfram in salpetersaurer Lösung.

42. Ammoniummolybdat, gepulvert. Seine Lösung in verdünnter Salpetersäure muß bei dem Verdampfen einen feinkörnigen

weissen Rückstand geben. Krystallinische gelbe Körner verraten die Anwesenheit von Phosphorsäure oder Kieselsäure.

43. Thalliumnitrat, in Pulverform. Eines der wertvollsten Reagentien für mikrochemische Untersuchungen. Es giebt charakteristische Reaktionen mit den Halogenen, mit Gold, Platin, Palladium, Uranyl, Thorium, und mit den Säuren von Chrom, Vanadin, Molybdän und Wolfram. Das Sulfat ist auch sehr brauchbar, doch hat das Nitrat den Vorzug im Hinblick auf Scheidungen.

44. Bariumacetat, gepulvert. Ein charakteristisches Reagens für Silicium und Fluor.

45. Strontiumacetat kann als Reagens für Kohlensäure in löslichen Karbonaten dienen.

46. Calciumacetat, fein gepulvert. Wertvoll für den Nachweis von Schwefelsäure und Arsensäure.

47. Magnesiumacetat, gesättigte Lösung. Das empfindlichste Reagens für Phosphorsäure, ausserdem bei Reaktionen auf Natrium und auf Uranyl benutzt.

48. Zinkacetat, als Pulver. Wird bei Reaktionen auf Kobalt und Kupfer zu Hilfe genommen. Bei der Prüfung auf Arsensäure kann es das Calciumacetat ersetzen und bei Reaktionen auf Natrium das Magnesiumacetat, falls dieses natriumhaltig befunden werden sollte.

49. Bleiacetat, gepulvert. Findet Anwendung bei Reaktionen auf Nickel, Kupfer, Schwefelsäure und Chromsäure.

50. Kupferacetat, gepulvert. Wird bei Prüfung auf Zink, Blei und auf Platinverbindungen benutzt.

51. Kobaltacetat, gröblich gepulvert. Kommt bei Untersuchung auf Mercurverbindungen in Anwendung.

52. Uranylacetat, als feines Pulver. Giebt eine sehr charakteristische Reaktion auf Natrium.

53. Wismuthnitrat. Das basische Nitrat des Handels ist leicht zu bewahren. In Schwefelsäure gelöst dient es als Reagens für Kalium und Natrium.

54. Silbernitrat, gepulvert. Reagens für die Säuren von Chrom und Vanadin.

55. Mercurichlorid, als feines Pulver. Ein empfindliches Reagens für Stannoverbindungen, für Jod, und für Ammoniak; in Ammoniumsulfocyanat gelöst giebt es charakteristische Reaktionen auf Kobalt, Kupfer und Zink.

56. Stannichlorid, in konzentrierter Lösung, dient zum Nachweis von Caesium und zu Abänderung mehrerer Reaktionen.

57. Platinichlorid in schwach angesäuerter Lösung (Platinichlorwasserstoffsäure) 1:10. Das beste Reagens für Kalium und Ammonium. Die Lösung darf bei langsamem Verdunsten keine octaëdrischen Krystalle absetzen.

58. Kaliumchloroplatinat, in gesättigter Lösung. Ein vorzügliches Reagens für Auffindung und Unterscheidung von Rubidium und Caesium.

59. Platinisulfat, eine Lösung 1:20. Man erhält ein Reagens von genügender Reinheit durch wiederholtes Abdampfen von Platinichlorid mit einem kleinen Übermaß von Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Lösung mit Kaliumsulfat oder Kaliumnitrat ausschließlich prismatische Krystalle giebt (keine Octaëder). Es dient zur Unterscheidung von Chlor, Brom und Jod. Von anderen Reagentien mögen erwähnt werden; Aluminiumnitrat, das mit Caesiumchlorid gemischt als Reagens auf Schwefelsäure dienen kann; Goldchlorid, Lösung 1:50, als Reagens für Zinn; Palladonitrat; als Reagens für Jod; Cadmiumacetat, zum Nachweis von Schwefelwasserstoff; Stärke, zur Prüfung auf Brom und Jod; Lakmusextrakt zur Prüfung auf saure und alkalische Reaktion; Congorot und Malachitgrün für Färbungsversuche.

Einzelne, selten gebrauchte Reagentien werden gelegentlich erwähnt werden.

Zur Aufbewahrung der Reagentien dienen Glasröhrchen (Präparatengläschen) von 50 mm Höhe und 9—10 mm

Weite, mit eingeschliffenen Stopfen, oder (für flüssige Reagentien) mit Kautschukstopfen. Sie können in Bohrlöcher

in einem Stück leichtes Holz eingesetzt werden, das in ein Kästchen eingepaßt ist, in welchem sich außerdem eine Schublade befindet zur

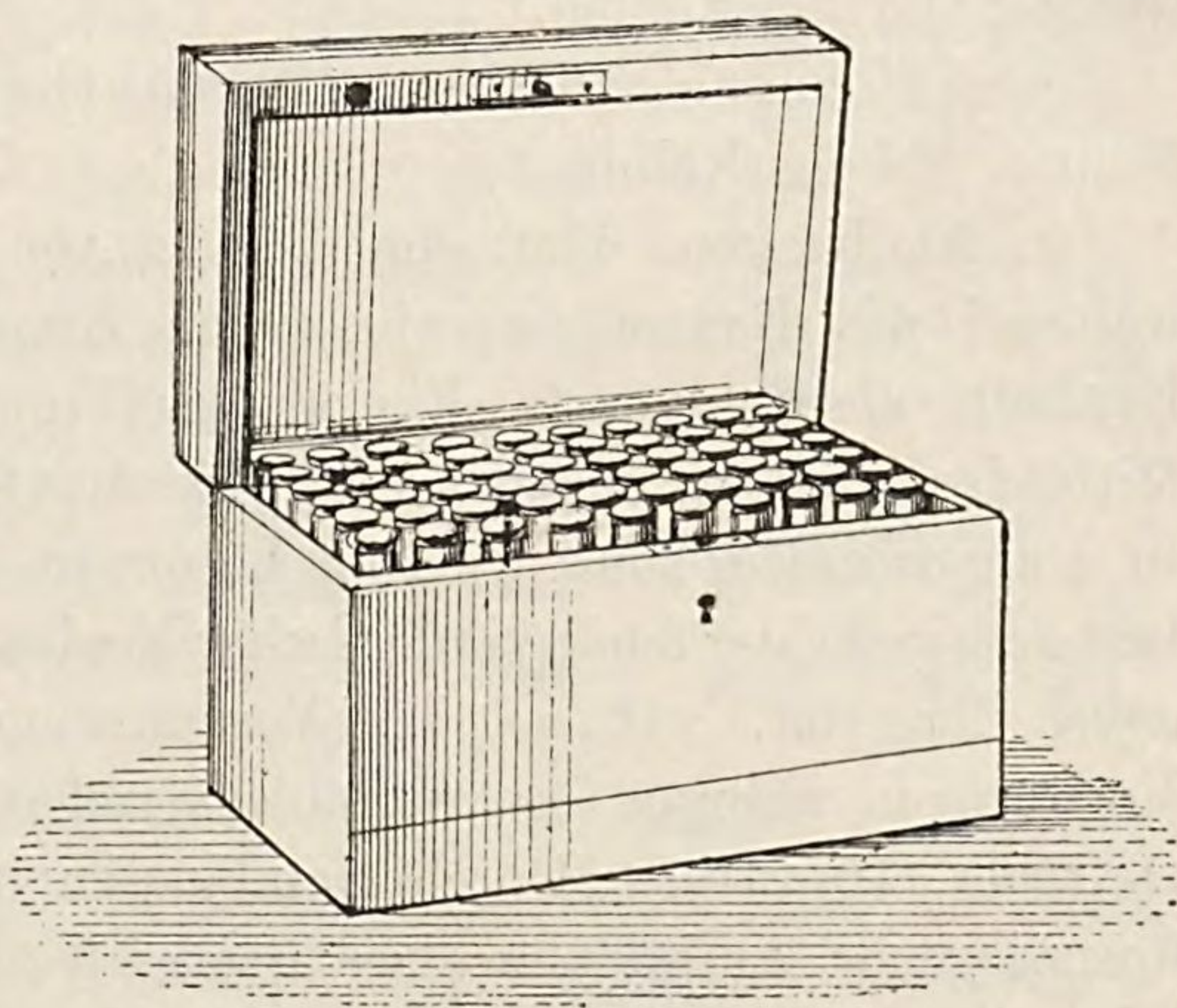


Fig. 2. Reagentienkästchen. $\frac{1}{4}$ der wahr. Gr.

Aufnahme von Platindrähten, Löffelchen, Spatel, Pinzette, Capillarröhren, Streifen Eisen, Zink, Zinn, Filtrierpapier u. dgl. bestimmt. Ein solches Kästchen für 60 Röhren kann recht klein gemacht werden — 8 cm hoch, 9 cm breit, 13 cm lang. Fläschchen mit Deckelstopfen sind leicht mit dem Schreibdiamant zu numerieren oder mit kleinen Etiketten zu bekleben, die nach dem Beschreiben gefirnisst werden. Die Maße des Kästchens müssen alsdann etwas größer genommen werden; 8:10:15 cm. Aus verschiedenen Gründen ist anzuraten, ein zweites, kleineres Kästchen für flüchtige Reagentien machen zu lassen. Die Fläschchen für dieses Kästchen nimmt man etwas größer, 60:15 mm, und läßt daneben die Ebonitbüchsen für Fluorwasserstoff und Fluorammonium einpassen. Für den Transport legt man ein Stück Watte oder weichen Filz auf die Stopfen und kann alsdann die beiden Kästchen, mit dem Mikroskop in einem Handkoffer kleinster Sorte verpackt, auf Reisen mit sich führen.

V. Reaktionen.

1. Kalium.

- a. Fällung als Chloroplatinat, K_2PtCl_6 .¹⁾ Grenze: 0,5 μg Kalium.
- b. Fällung als Phosphomolybdat, $K_3PO_4 \cdot 10MoO_3 + 3H_2O$.²⁾ Grenze: 0,3 μg Kalium.
- c. Fällung als Kalium-Wismuthsulfat, $3K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$. Grenze: 0,2 μg Kalium.

a. Als Reagens dient eine Lösung von Platinichlorid (1:10), die während des Eintrocknens in einem Exsiccator keine octaëdrischen Krystalle absetzen darf. Ein kleiner Tropfen derselben wird in die Mitte des neutralen oder schwach angesäuerten Probetropfens gebracht. In einigermaßen konzentrierten Lösungen entsteht sogleich ein lebhaft gelb gefärbter feinkrystallinischer Niederschlag, verdünnte Lösungen geben langsam, während der Verdunstung, schneller nach einigem Vorwärmen, während des Abkühlens, scharf ausgebildete zitrongelbe Oktaëder (10—70 μ). Durch Kombination mit dem Würfel und durch überwiegende Ausbildung eines Paares paralleler Flächen können die Krystalle das Aussehen hexagonaler Tafeln annehmen. Aus konzen-

¹⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 22; Ann. de l'Ec. polyt. I, 193.

²⁾ Ebendas. S. 22; Ann. de l'Ec. polyt. I, 193.

trierten Lösungen werden häufig kleeblattähnliche Aggregate von je drei kleinen Oktaëdern gefällt. Die Krystalle des Kaliumchloroplatinats sind stark lichtbrechend und glänzend; in reflektiertem Licht erscheinen sie halbm metallisch. Wasser löst sie im Verhältnis 1:100; die Löslichkeit wird durch Alkohol vermindert, durch starke Säuren vermehrt. Man beseitigt den störenden Einfluss der letzteren durch teilweise Neutralisation mit Natriumkarbonat und weiter durch Zusatz von Natrium- oder Magnesiumacetat.

— Eine vortreffliche Reaktion, wenn die Anwesenheit von Ammonium, Rubidium und Caesium ausgeschlossen ist.

b. Wenn eine Lösung von Phosphormolybdänsäure in derselben Weise geprüft wird, wie dies unter a) für Platinichlorid vorgeschrieben ist, so entstehen große lichtgelbe oktaëdrische Krystalle, die sich in einem Tropfen Wasser schnell lösen. Ein grosser Tropfen des Reagens wird in die mit Salpetersäure angesäuerte Probe gebracht. Die Fällung erfolgt in derselben Weise wie unter a), auch haben die Kryställchen des Kaliumphosphomolybdats dieselbe Grösse und Farbe wie die des Chloroplatinats. Sie sind auffallend stark lichtbrechend. Durch Erwärmen wird die Fällung beschleunigt; die gelben Krystallkörner sind alsdann am Rande des Tropfens angehäuft. In günstigen Fällen kann man Krystallflächen des Octaëders, des Würfels und des Dodekaëders erkennen; gewöhnlich sieht man nur sphäroïdische Körner ($10-50\ \mu$). Diese Reaktion ist vor allem für stark saure Lösungen von Wert, die man nicht neutralisieren will. In Betreff möglicher Anwesenheit von Ammonium, Rubidium und Caesium gilt dieselbe Vorsicht wie unter a).

c. Ein wenig Wismuthnitrat wird in Schwefelsäure gelöst, und für den Fall, dass die Reaktion verlangsamt werden soll, verdünnte Salpetersäure zugefügt. Ein Tröpfchen dieser Lösung wird mit einem stark konzentrierten Tropfen oder mit dem Abdampfungsrückstand der auf Kalium zu prüfenden Flüssigkeit in Berührung gebracht. Von der Berührungslinie aus entstehen sehr bald farblose, runde, später sechsseitige Scheibchen ($6-15\ \mu$), die langsam zu sternförmigen,

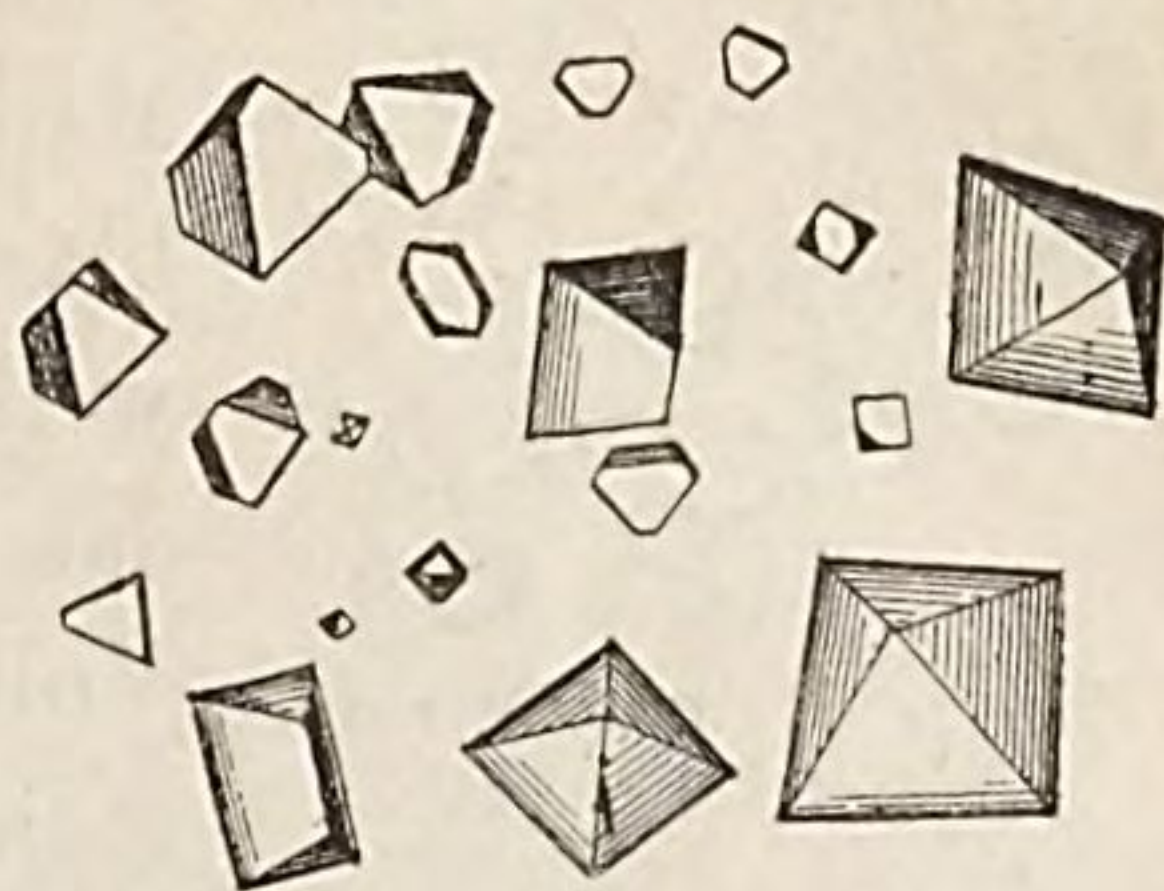


Fig. 3. Kaliumchloroplatinat.
Vgr. 120.



Fig. 4. Kaliumphosphomolybdat.
Vgr. 120.

mutmaßlich rhomboëdrischen Gebilden von 30—60 μ auswachsen. Diese Reaktion kann von Nutzen sein, wenn es gilt, Kalium und

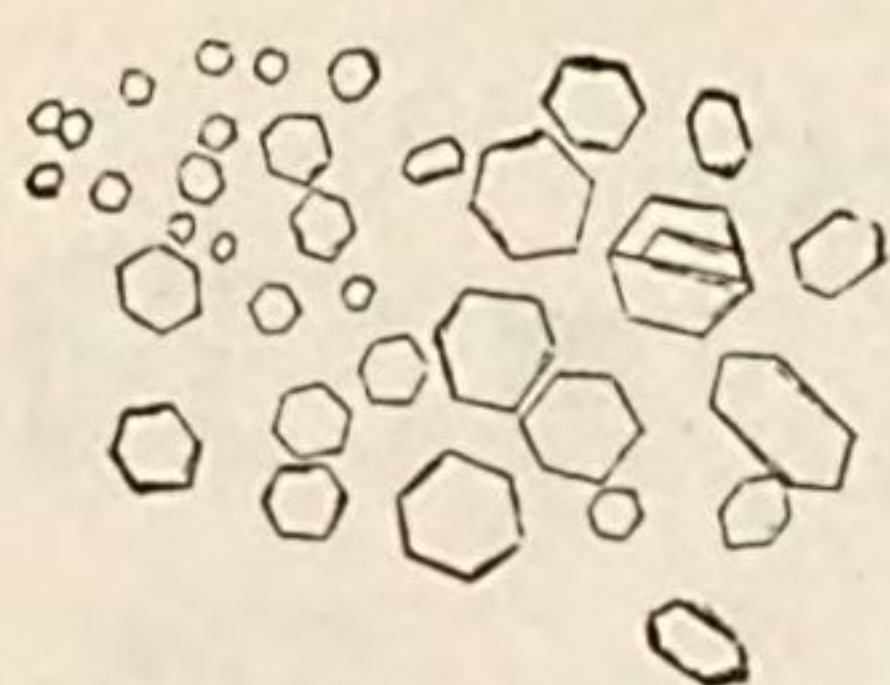


Fig. 5. Kalium-Wismut-sulfat. Vgr. 130.

Natrium in einem Tropfen nachzuweisen. S. 2, d. Man hüte sich vor Verwechslung mit viel größeren blassen Sechsecken von Wismuthsulfat, die bisweilen am Rande des Tropfens auftreten, wenn das Reagens sehr konzentriert angewendet wurde.

Vollständigkeitshalber sei die von Bořický¹⁾ empfohlene Reaktion mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure (sehr kleine und blasse farblose Würfel, 4—10 μ , von K_2SiF_6), und die von dem Verfasser²⁾ angegebene Reaktion mittelst Cerosulfat (farblose rundliche Scheibchen, 4—6 μ , von $Ce_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$) erwähnt. Sie stehen den oben beschriebenen in mehrfacher Beziehung nach. In Betreff zufälliger Entstehung der Würfel von Kaliumfluosilikat s. 39, a.

2. Natrium.

a. Fällung als Natrium-Uranylacetat, $NaC_2H_3O_2 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)_2$.³⁾ Grenze: 0,8 μg Natrium.

b. Fällung als Natrium-Magnesium-Uranylacetat, $NaC_2H_3O_2 \cdot Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 9H_2O$.⁴⁾ Grenze: 0,4 μg Natrium.

c. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiF_6 .⁵⁾ Grenze: 0,16 μg Natrium.

d. Fällung als Natrium-Wismuthsulfat, $3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3$. Grenze: 0,04 μg Natrium.

a. Uranylacetat löst sich träge in Wasser, schneller in verdünnter Essigsäure. Ein Tropfen von einer solchen Lösung wird der Probe zugesetzt, die auf Natrium untersucht werden soll. Es ist ratsam, dieselbe vorher abzdampfen oder jedenfalls stark zu konzentrieren, da die Krystallbildung bei 50 facher Verdünnung unsicher wird. Konzentrierendes Abdampfen nach dem Zusatz des Reagens nützt nicht viel, besser ist Konzentrieren im Exsiccator. Bei dem Verdunsten stark verdünnter Probetropfen beginnt die Krystallbildung am Rande

¹⁾ Bořický, a. a. O. S. 17.

²⁾ Mikroch. Meth. S. 24.

³⁾ Streng, Ber. d. oberh. Ges. f. Nat. u. Heilk. XXII, 258.

⁴⁾ Streng, a. a. O. Bd. XXIV; Anleit. z. Best. d. Miner. S. 74.

⁵⁾ Bořický, a. a. O. S. 18.

mit dreistrahligem Krystallskeletten, dazu kommen später, im Innern des Tropfens, voll ausgebildete Tetraëder. Am besten gelingt die Reaktion mit Lösungen, in welchen die Krystallbildung etwa zehn Sekunden nach dem Zufügen des Reagens ihren Anfang nimmt. Sie liefert alsdann fast ausschließlich scharf ausgebildete Tetraëder, anfangs klein, etwa $10\ \mu$, und fast farblos, später lichtgelb, bis zu $70\ \mu$ heranwachsend. Bisweilen sind die Ecken der Krystalle durch das Gegentetraëder abgestumpft. Starke Säuren und grössere Mengen von Ammoniumsalzen beeinträchtigen diese schöne und charakteristische Reaktion. Streng giebt an, daß sie durch Platinichlorid verhindert wird, was in Betracht der Prüfung auf Kalium beachtenswert ist.

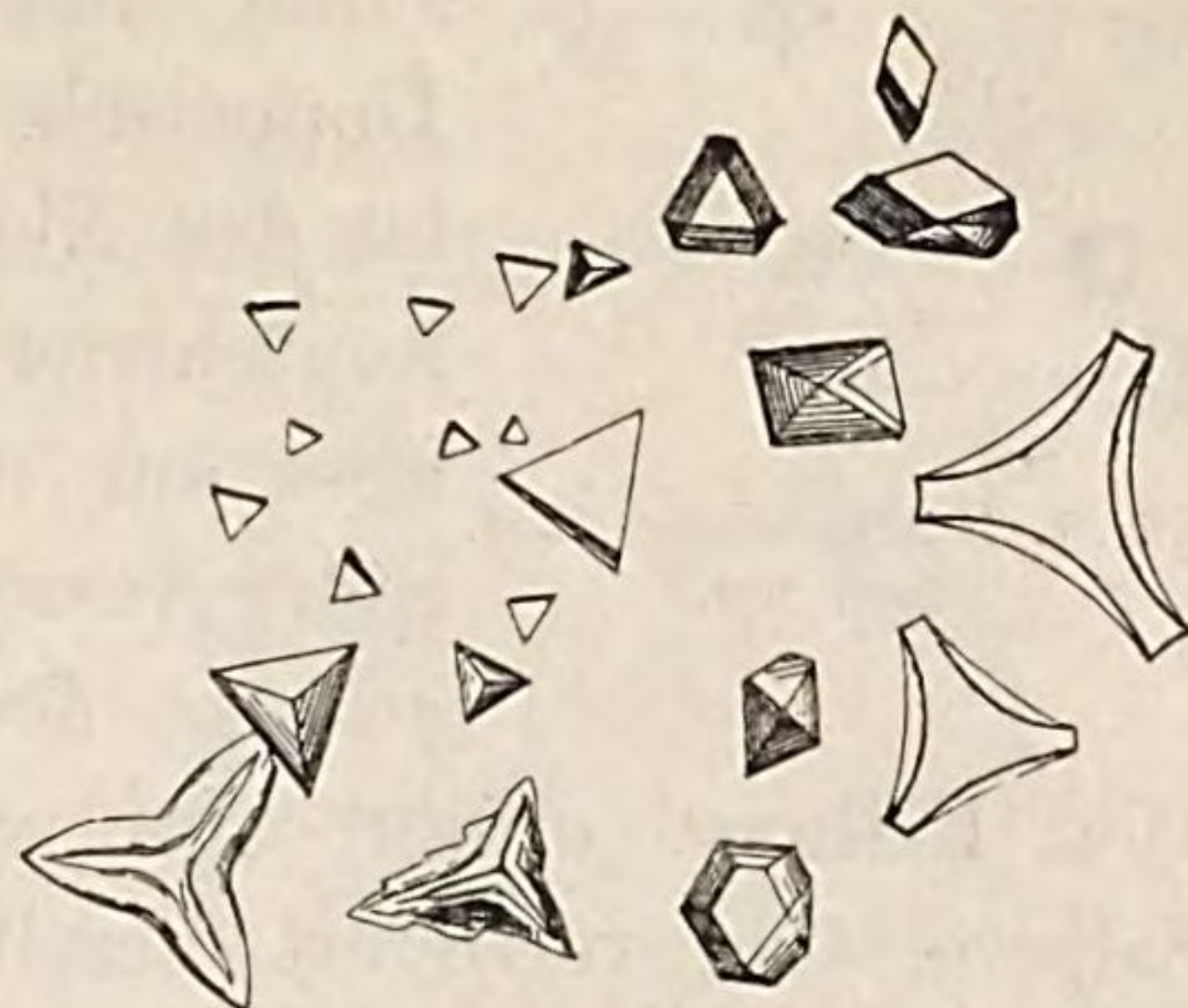


Fig. 6. Natrium-Uranylacetat. Rechts größere Krystalle des Tripelacetats. Vgr. 50.

b. Durch lösliche Verbindungen von Magnesium, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer wird die Reaktion a) derart abgeändert, daß wasserhaltige Tripelacetate entstehen, welche nur etwa $1,5\%$ Natrium enthalten. Ihre Krystalle sind blaßgelb, beinahe farblos, größer als die des Doppelsalzes (bis $120\ \mu$), von rhomboëdrischem Typus, der jedoch selten auf den ersten Blick zu erkennen ist. Die Kombination R 0R erscheint gewöhnlich mit tetraëdrischem Habitus; die Kombination R. — R. 0R pflegt gleichförmig entwickelt zu sein und gleicht alsdann dem regulären Oktaëder; durch Hinzukommen des Skalenoëders $\frac{8}{3}$ P2 entsteht Ähnlichkeit mit dem Dodekaëder. — Den von Streng aufgezählten Metallen sind noch anzureihen: Beryllium, Zink und Kadmium.

c. An Stelle der von Bořicky angewendeten Kieselfluorwasserstoffsäure ist Ammoniumfluosilikat zu empfehlen, das leichter zu bewahren ist und durch Sublimieren im Platintiegel gereinigt werden kann. Es wird der mäßig angesäuerten Probe zugesetzt, fest oder in konzentrierter wässriger Lösung. Bei erheblichem Gehalt an Natrium entstehen zierliche sechsblättrige Rosetten ($80\text{--}120\ \mu$), in verdünnten Lösungen bilden sich vom Rande aus hexagonale Täfelchen ($70\ \mu$) und kurze Säulchen der Kombination ∞ P. P. — Recht charakteristisch ist eine schwache Rosafärbung, die an allen dickeren Krystallgebilden des Natriumfluosilikats wahrzunehmen ist. — Diese Reaktion

wird nicht durch Platinichlorid verhindert, und durch Ammoniumsalze nur in geringem Mafse beeinträchtigt.



Fig. 7. Natriumfluosilikat.
Vgr. 100.

d. Die Angabe von Heintz¹⁾, daß Wismutsulfat mit Natriumsulfat kein krystallisierendes Doppelsalz gebe, ist nicht ganz richtig. Allerdings ist der Niederschlag, welchen man bei Anwendung konzentrierter Lösungen erhält, scheinbar amorph, aber aus minder konzentrierten und mit Salpetersäure versetzten Lösungen scheidet das Doppelsalz sich in deutlichen mikroskopischen Krystallen ab.

Die Fällung erfolgt am schnellsten aus schwefelsaurer Lösung. Salpetersäure verzögert dieselbe und kann verdünnte Lösungen einige Zeit ganz klar halten. Solche Lösungen trüben sich bei gelindem Erwärmen durch schnelle Abscheidung scharf ausgebildeter farbloser Stäbchen. Die größten Querschnitte messen $16\ \mu$, sie sind sechsseitig und isotrop; die größten Längsschnitte messen $80\ \mu$, sie zeigen gerade Auslöschung. Diese Reaktion kann, wie die vorhergehende, benutzt werden, um Kalium und Natrium in demselben Tropfen aufzufinden. Um mit kleinen Quantitäten der Alkalisalze eine deutliche Reaktion zu erzielen, kann man in folgender Weise zu Werke gehen. Einige Milligramme basisches Wismutnitrat werden in einem Tröpfchen Schwefelsäure und etwa dreimal so viel Salpetersäure gelöst, ein millimetergroßes Tröpfchen Glycerin wird in der Lösung verrührt und dabei diese zu einer Schicht von etwa 0,3 mm Dicke ausgebreitet. Etwa zwei Minuten nachdem das zu untersuchende Salz als festes oder breiiges Sulfat zugefügt ist, erwärmt man auf $50-60^{\circ}$ und läßt ebenso lange abkühlen. Man findet alsdann die Kryställchen des Natriumdoppelsalzes ziemlich vollständig ausgebildet, auf einem kleinen Raume um die mit dem Platindraht angestochene Stelle angehäuft. Die Scheibchen des Kaliumdoppelsalzes entwickeln sich langsamer und verbreiten sich über einen größeren Umkreis. Ein nahezu unsichtbares Körnchen der gemengten Sulfate ist für diese Reaktion ausreichend, nur hat man alsdann etwa fünfmal so lange zu warten als oben angegeben wurde. Ist die Verdunstung während des Anwärmens zu weit gegangen, so hilft man der Krystallisation durch Anhauchen nach. In der Probe dürfen keine anderen Metalle

¹⁾ Würtz, Dict. d. Chim., Art Bismut.

neben Kalium und Natrium zugegen sein, ebenso müssen Ammoniumsalze durch genügendes Erhitzen beseitigt werden.

Cerosulfat¹⁾ kommt als Reagens für Natrium an Empfindlichkeit dem Wismutsulfat gleich, die Kryställchen des Natrium-Cerosulfats ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) sind jedoch so klein, daß sie schwer von denen der analogen Kaliumverbindung zu unterscheiden sind. (S. 15 a).

Kaliumantimoniat²⁾ kann bei dem Aufsuchen von Natrium in alkalisch reagierenden Lösungen gute Dienste leisten. Das Natriumantimoniat krystallisiert träge; verdünnte Lösungen können nach dem Konzentrieren lange übersättigt bleiben. Man reibe alsdann das Glas mit dem Platindraht und setze ein Tröpfchen Alkohol zu. Langsam gebildete Krystalle zeigen ein tetragonales Prisma mit Pyramide, schnell gebildete erscheinen linsenförmig (49 d). Calcium

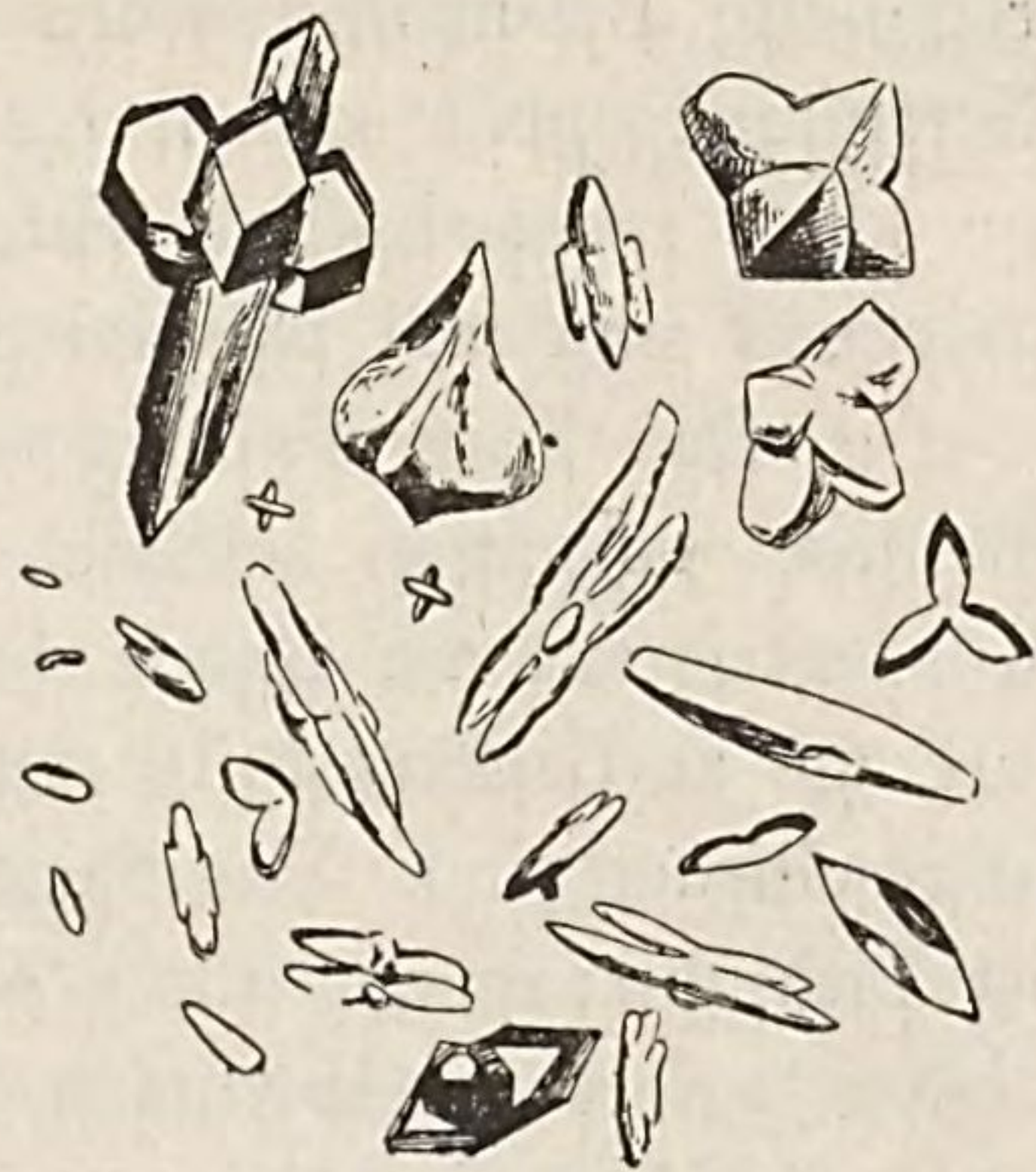


Fig. 8. Natriumantimoniat. Vgr. 130.

und Magnesium dürfen nicht zugegen sein.

3. Lithium.

- a. Fällung als Fluorid, Li Fl . Grenze: $0,25 \mu\text{g}$ Lithium.
- b. Fällung als Phosphat, Li_3PO_4 .³⁾ Grenze: $0,4 \mu\text{g}$ Lithium.
- c. Fällung als Karbonat, Li_2CO_3 .⁴⁾ Grenze: $0,36 \mu\text{g}$ Lithium.

a. Lithiumfluorid bildet mikroskopische Würfel, deren Größe und Gruppierung je nach dem Fällungsmittel wechselt. Mit Kaliumfluorid erhält man Würfel von $15\text{--}20 \mu$, mit Natriumfluorid Würfel von 20μ und in nächster Umgebung des Reagens hexagonale Prismen von 30μ . Ammoniumfluorid fällt Würfel von $15\text{--}25 \mu$, im Übermaß angewendet rechtwinklige Rosetten von $80\text{--}100 \mu$. Für Natriumfluorid stellt sich die Grenze der Reaktion auf $0,5 \mu\text{g}$ Lithium, mit einem Übermaß von Ammoniumfluorid kann man die Empfindlichkeit verdoppeln. — Kieselfluorwasserstoffsäure (Bořicky) fällt sehr blasse Oktaeder, für eine mikrochemische Reaktion nicht zu empfehlen.

¹⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 24.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 99.

³⁾ Haushofer, a. a. O. S. 91; Streng, in N. Jahrb. f. Miner. 1886, I. S. 56.

⁴⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 26.

b. Fällung mit Natriumphosphat erfordert Erhitzung bis zum Aufkochen. Sie wird durch Zusatz von Ätznatron oder von Natriumkarbonat befördert, allein auch dann ist Siedhitze nötig, und vollständige Abscheidung nur durch Abdampfen zu erreichen. Der Rückstand liefert nach Behandlung mit kaltem Wasser schwer lösliche Körner und unvollkommene Rauten (nach Streng abgerundete und gegabelte Prismen). Wird eine neutrale Lösung nach Zusatz von Natriumphosphat schnell bis zu beginnendem Sieden erhitzt, so setzt sie klare rechtwinklige Täfelchen ab ($10\text{--}20\ \mu$), die stark doppelbrechend sind und parallel den Kanten auslöschen.

c. Das beste Fällungsmittel ist Ammoniumkarbonat. Aus verdünnten Lösungen scheidet das Lithiumkarbonat sich während des Konzentrierens am Rande des Tropfens in dünnen Prismen und Nadeln aus, die an Gipskrystalle erinnern, welche unter denselben Umständen abgeschieden sind. Von Salzen des Kaliums, Natriums und Ammoniums ist Lithiumkarbonat durch Zusatz von Wasser zu unterscheiden, worin erstere sofort verschwinden, während die Nadeln des Lithiumkarbonats sich sehr langsam lösen.

Von anderen Reagentien ist zu bemerken, daß Lösungen von Lithiumverbindungen durch Platinichlorid nicht gefällt werden; Phosphomolybdänsäure und Wismutsulfat geben ähnliche Niederschläge wie in Lösungen von Kaliumsalzen, jedoch sind dieselben weniger schwer löslich. Kaliumantimoniat bewirkt die Entstehung kleiner Sphäroliten ($30\text{--}50\ \mu$), die aus dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Sie sind löslicher als die linsenförmigen Kryställchen ($8\text{--}20\ \mu$) des Natriumantimoniats.

Ammonium, s. Stickstoff, 53, b.

4. Caesium.

a. Fällung als Chlorostannat, Cs_2SnCl_6 .¹⁾ Grenze: $1,6\ \mu\text{g}$ Caesium.

b. Fällung als Silicomolybdat, $\text{Cs}_4\text{SiO}_4\cdot 12\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,25\ \mu\text{g}$ Caesium.

c. Fällung als Chloroplatinat, Cs_2PtCl_6 . Grenze: $0,1\ \mu\text{g}$ Caesium.

a. Stannichlorid fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Caesiumsalzen farblose scharf ausgebildete Oktaeder ($30\text{--}40\ \mu$) von Caesium-Chlorostannat. Da die Fällung durch Salzsäure wenig beeinflusst wird, kann man den Probetropfen abdampfen und den Rückstand

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 31 (nach Sharples).

in verdünnter Salzsäure lösen, bevor man Stannichlorid zufügt. Als-
dann ist Verwechslung mit Kalium und Rubidium kaum zu besorgen.
Ist die Anwesenheit von Ammonium nicht ausgeschlossen, so muß man stärker erhitzen, weil Ammoniumchlorostannat
in Salzsäure viel weniger löslich ist als die Chlorostannate
von Kalium und Rubidium. Sind lösliche Jodide zugegen,
so können gelbe Oktaëder von dem Aussehen des Kalium-
chloroplatinats entstehen.



Fig. 9. Caesium-
Chlorostannat.
Vgr. 130.

Statt des Stannichlorids kann Antimonchlorid oder
Wismutchlorid in stark saurer Lösung verwendet werden. Besonders
schön fallen diese Reaktionen aus, wenn zugleich ein lösliches Jodid
zugesezt wird. Caesiumjodostibit ist orangerot, Caesiumjodobismutit
zinnoberrot, beide pseudo-hexagonal, die Wismutverbindung mehr zu
rhombischen Formen neigend. Ihre Krystalle sind weit größer
(150—200 μ) als die des Chlorostannats (s. 48, b; 49, a), infolge
hiervon geht die Empfindlichkeit der Reaktion bis zu 0,25 μ g Caesium.

b. Nach Parmentier können Caesium und Rubidium mit Hilfe
von Silicomolybdänsäure von Kalium getrennt werden. Man kann
eine gesättigte Lösung von Ammoniumsilicomolybdat¹⁾ als Reagens
benutzen. Eine solche Lösung wird durch lösliche Verbindungen von
Kalium, Natrium und Lithium nicht gefällt. Ammoniumchlorid fällt
rundliche Krystallkörner (8—20 μ), Caesiumchlorid liefert viel kleinere
gelbe Körner (2—6 μ), Thallosalze fallen feinen gelblichen Staub.
Zusatz von Salpetersäure befördert das Absetzen dieser Niederschläge,
welche auch in dieser Beziehung Ähnlichkeit mit den entsprechenden
Phosphomolybdaten haben.

c. Eine Lösung von Platinichlorid in 200 Teilen Wasser kann zu
demselben Zweck dienen wie Ammoniumsilicomolybdat, wenn Ver-
dunstung, und damit das Auskrystallisieren der Chloroplatinate von
Kalium und Ammonium verhindert wird. Caesiumchloroplatinat wird

¹⁾ Zur Darstellung des Reagens wird eine Lösung von Ammonium-
molybdat in verdünnter Salpetersäure (Reagens auf Phosphorsäure) mit einer
Lösung von Wasserglas in verdünnter Salpetersäure gemischt. Die Mischung
wird gelb und läßt nach Erhitzung bis zum Sieden einen gelben krystalli-
nischen Niederschlag von Ammoniumsilicomolybdat fallen, dessen Menge
durch Zusatz von Ammoniumnitrat vermehrt werden kann. Derselbe
wird schnell durch Dekantieren ausgewaschen und aus heißem Wasser um-
krystallisiert.

in Gestalt licht gelber scharf ausgebildeter Octaëder ($3-5\ \mu$) gefällt, die geraume Zeit vor den größeren Oktaëdern des Rubidiumchloroplatinats erscheinen. Statt der verdünnten Lösung von Platinichlorid kann eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat dienen. S. Rubidium, 5, b.

5. Rubidium.

a. Fällung als Silicomolybdat, $\text{Rb}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,7\ \mu\text{g}$ Rubidium.

b. Fällung als Chloroplatinat, Rb_2PtCl_6 . Grenze: $0,5\ \mu\text{g}$ Rubidium.

a. Die rundlichen, mutmaßlich dodekaëdrischen Krystalle des Rubidiumsilicomolybdats sind weit größer als die der analogen Caesiumverbindung. Sie messen von 10 bis $20\ \mu$. Die Grenze sofortiger Fällung liegt für Rubidiumchlorid bei hundertfacher Verdünnung, für Caesiumchlorid bei einer Verdünnung $1:300$. Die Reaktion ist zuverlässig, kann aber durch trägen Verlauf unbequem werden.

b. Man könnte meinen, daß Stannichlorid und Ammoniumsilicomolybdat die besten Reagentien seien, um Caesium und Rubidium neben Kalium aufzufinden. In Wirklichkeit ist eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat den genannten Reagentien überlegen. Durch dieselbe wird Thallium zuerst gefällt; der Niederschlag besteht aus sehr kleinen gut ausgebildeten Oktaëdern ($1-2,5\ \mu$). Hiernach folgt das Chloroplatinat von Caesium, mit Oktaëdern, die beinahe dreimal so groß sind ($2-6\ \mu$), und erheblich später erscheinen viel größere Oktaëder von Rubidiumchloroplatinat ($8-20\ \mu$), welche über eine dreimal so grosse Entfernung zerstreut sind. Zur Ausführung des Versuches werden am besten zwei oder drei kleine Tropfen der Probe auf demselben Fleck verdampft und auf den Rückstand ein größerer Tropfen des Reagens gebracht, welcher sich über denselben hinaus ausbreitet. Bedeckung mit einem Glasplättchen oder einem kleinen Uhrglase ist empfehlenswert, kann aber auch unterbleiben. Im letzteren Falle erfolgt nach einiger Zeit Krystallisation von Kaliumchloroplatinat, diese zeigt sich indessen am Rande des Tropfens und liefert Oktaëder von $30-70\ \mu$.

Gegen die Fällung des Rubidiums als Bitartrat ist der Einwand zu erheben, daß die Bitartrate von Kalium und Rubidium nahezu gleiche Löslichkeit besitzen. Ist Kalium nicht oder nur in sehr geringer Menge zugegen, so kann eine Lösung von Natriumbitartrat in 20 Teilen Wasser angewendet werden, welche den größten

Teil des Rubidiums ausfällt, während alles Caesium in Lösung bleibt. Die Krystalle des Rubidiumbitartrats (rhombische Prismen mit Doma, optisch positiv) gleichen denen der entsprechenden Kaliumverbindung in allen Stücken.

6. Thallium.

- a. Fällung als Thallochlorid, TlCl .¹⁾ Grenze: $0,16 \mu\text{g}$ Thallium.
- b. Fällung als Thallojodid, TlJ .²⁾ Grenze: $0,03 \mu\text{g}$ Thallium.
- c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6 . Grenze: $0,008 \mu\text{g}$ Thallium.

a. Salzsäure und lösliche Chloride fallen aus Lösungen von Thalloverbindungen schwer lösliches Thallochlorid (Lösl. 1:400), leicht kenntlich durch auffallend starke Lichtbrechung und durch große Krystallisationsfähigkeit. Aus verdünnten Lösungen fallen farblose Würfel ($10\text{--}15 \mu$), die man auch stets durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhalten kann; aus konzentrierten Lösungen werden kreuzförmige Rosetten von $50\text{--}100 \mu$ gefällt, die in auffallendem Licht weiß, in durchgehendem Licht fast schwarz erscheinen. Thallochlorid löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure leichter als in Wasser. Der nachteilige Einfluß dieser Säuren kann durch Natriumacetat beseitigt werden. Diese Reaktion ist nicht sehr empfindlich, dafür empfiehlt sie sich durch ihre Einfachheit und Zuverlässigkeit.

b. Thallojodid ist viel weniger löslich (1:4500) als das Chlorid. Zugleich sind seine Krystalle viel kleiner, die größten Rosetten messen 20μ . Die Form der Krystalle ist, wie bei dem Chlorid, kubisch, dabei sind sie dunkelgelb und beinahe undurchsichtig. Ebenso wie das Chlorid kann die Verbindung aus heißem Wasser (besser aus sehr verdünnter Essigsäure) umkrystallisiert werden.

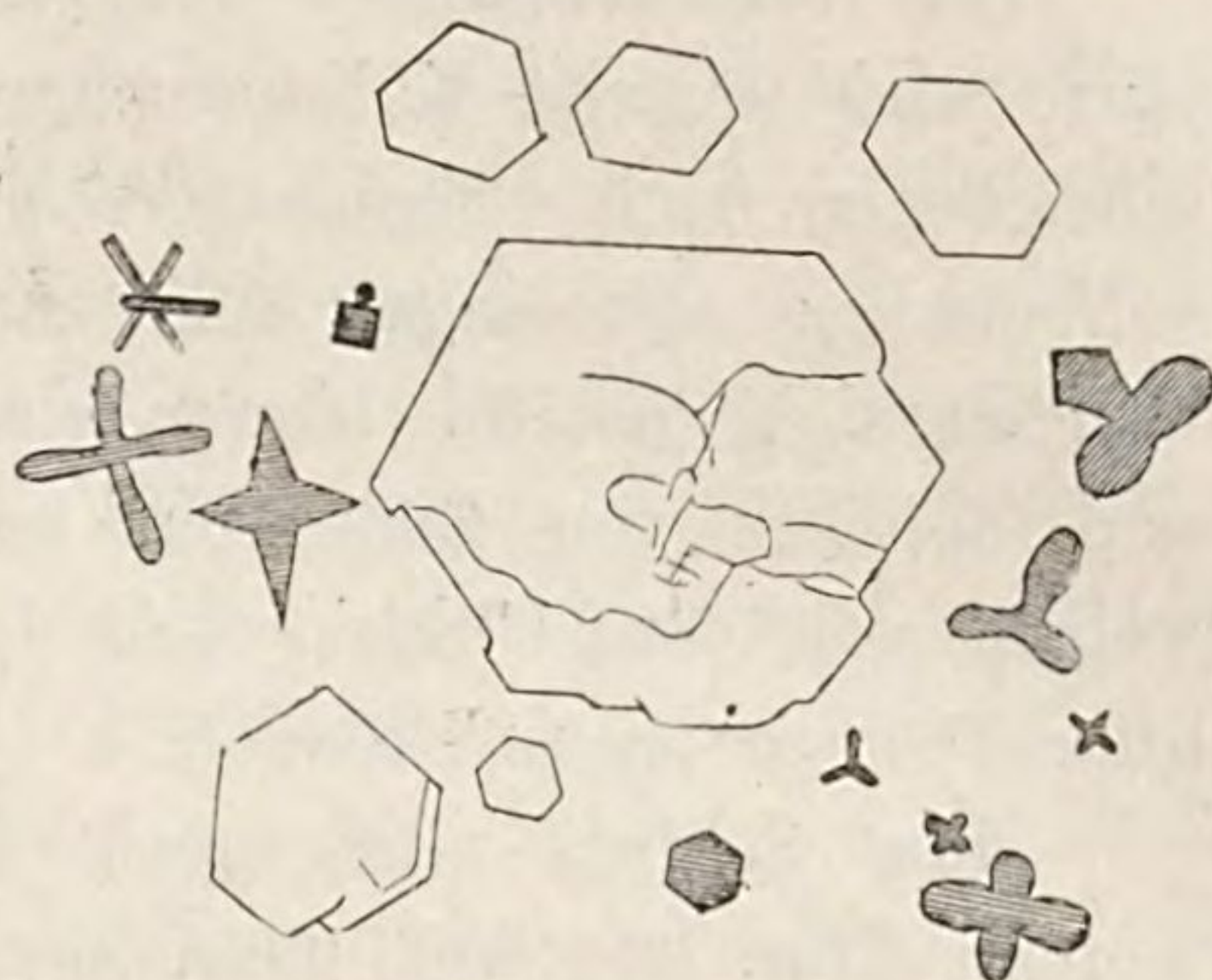


Fig. 10. Thallochlorid (undurchsichtig) und Thallichlorid (größere durchsichtige Täfelchen). Vgr. 200.

¹⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 34; Haushofer, a. a. O. S. 125.

²⁾ Behrens, a. a. O. S. 36; Haushofer, a. a. O. S. 125.

c. Platinichlorid fällt noch energischer als Jodkalium. Die Fällung erfolgt auch in Lösungen, die viel freie Säure enthalten und liefert größere Krystalle. Dieselben sind etwa halb so groß ($1,5-2 \mu$) als die Krystalle des Caesiumchloroplatinats, denen sie übrigens zum Verwechseln ähnlich sehen. Am größten fallen sie aus, wenn man sehr verdünnte Lösungen verdunsten läßt.

Phosphomolybdänsäure bringt in Lösungen, die viel freie Salpetersäure enthalten, einen Niederschlag von demselben Aussehen hervor. Diese Reaktion bleibt an Empfindlichkeit weit hinter der soeben beschriebenen zurück, dafür bietet sie die Möglichkeit einer Kontrolle durch eine zweite Reaktion. Wird nämlich ein Körnchen ätzendes Alkali zu dem flüchtig ausgewaschenen Niederschlag gebracht, so löst sich derselbe, und alsbald erscheinen irisierende Blättchen von Thallomolybdat, Tl_2MoO_4 , näher beschrieben unter 57, b.

Die von Haushofer vorgeschlagenen Reaktionen mittelst Oxalsäure und mittelst Kaliumbichromat¹⁾ stehen ebenfalls den oben beschriebenen nach. Haushofers Angaben über Thallochromat sind unvollständig; allerdings fällt zunächst ein hellgelbes Pulver, doch wandelt sich dasselbe binnen wenigen Minuten zu prächtigen Nadeln und Spiessen von Bichromat um. In Ermangelung der Reaktionen, welche von dem Chlorid und Jodid ausgehen, würde diese Reaktion gute Dienste leisten können.

Zum Schluß muß noch das Thallichlorid ($TlCl_3$) erwähnt werden (Fig. 10), weil dasselbe nicht selten als ein zufälliges Produkt mikrochemischer Reaktionen auftritt. Es ist löslicher als Thallochlorid und krystallisiert in farblosen oder graulichen hexagonalen Blättchen ($20-50 \mu$), die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden können. Da Thallochlorid durch Erwärmen mit Königswasser und mit leicht reduzierbaren Chloriden in Thallichlorid übergeführt wird, hat man sich vor Verwechslung mit ähnlich krystallisierenden Verbindungen (Tl_2MoO_4 ; Tl_2WO_4) zu hüten.

7. Silber.

a. Fällung als Chlorid, $AgCl$.²⁾ Grenze: $0,1 \mu g$ Silber.

b. Fällung als Bichromat, $Ag_2Cr_2O_7$.³⁾ Grenze: $0,15 \mu g$ Silber.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 127.

²⁾ Streng, Ber. d. oberhess. G. XXIV, S. 54.

³⁾ Haushofer, a. a. O., S. 118.

a. Amorphes Chlorsilber ist für mikrochemische Beobachtungen nicht brauchbar. Es kann zum Krystallisieren gebracht werden durch Auflösen in heißer Salzsäure und Abkühlen der Lösung (Streng) oder durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und langsames Verdunsten des Lösungsmittels (Haushofer). Streng giebt als vorherrschende Form das Oktaëder an, oft zu dreien und vieren gruppiert; Haushofer hat vorwiegend Würfel und Kombinationen des Würfels mit dem Oktaëder erhalten. Im allgemeinen ist Ammoniak als Lösungsmittel vorzuziehen, schon deshalb, weil Silberchlorid mit Hilfe desselben leicht von vielen anderen unlöslichen Verbindungen getrennt und durch bloßes Verdunsten in charakteristischer Form abgeschieden werden kann. Die Krystalle sind



Fig. 11. Silberchlorid, aus ammoniak. Lösung. Vgr. 200.

klein, höchstens 20μ , meistens unter 10μ , sodaß starke Vergrößerung angewendet werden muß, wobei wiederum Ammoniak weniger hinderlich ist als starke Salzsäure. Für sehr kleine Quantitäten von Silber muß die Vergrößerung auf 300 gebracht werden. Trotz dieser Unbequemlichkeit ist die Reaktion von großem Wert, zumal für die Auffindung des Silbers neben anderen Metallen. Alkalisalze sind ohne Einfluß auf dieselbe, dies gilt auch von löslichen Chromaten, Phosphaten und Arseniaten. In Gegenwart von Zinkchlorid und Antimonchlorid ändert sich die Größe und die Form der Krystalle; es entstehen sechseitige Tafeln von $20\text{--}50\mu$. Goldchlorid bringt Oktaëderskelette von $30\text{--}50\mu$ zuwege; Platinichlorid, wovon nur sehr wenig in Lösung geht, bewirkt die Entstehung kreuzförmiger Rosetten von $60\text{--}90\mu$. Mercurichlorid und Ammoniummolybdat schädigen die Reaktion; Stannichlorid verdirbt sie ganz und gar.

b. Nach Haushofer werden aus neutralen Lösungen von Silber bräunliche und schwärzliche Stäbchen gefällt, auch bräunliche ausgefrante Täfelchen. Zahlreiche Versuche mit Silberlösung, die mit wenig Salpetersäure angesäuert war, und mit Ammoniumbichromat oder Kaliumbichromat als Fällungsmittel, haben stets große prismatische Krystalle von lebhafter gelblich roter bis dunkel blutroter Farbe geliefert. Dem Anschein nach sind sie monoklin, in Wirklichkeit gehören sie dem triklinen System an. Spitzer Winkel der Rauten = 43° . In einigen Minuten kann man Rechtecke und Rauten von $30:70\mu$, Spieße von $15:300\mu$ erhalten; letztere können in einer

Viertelstunde eine Länge von 2000 μ erreichen Silberbichromat löst sich in Ammoniak und in Salpetersäure. Mißratene Nieder-

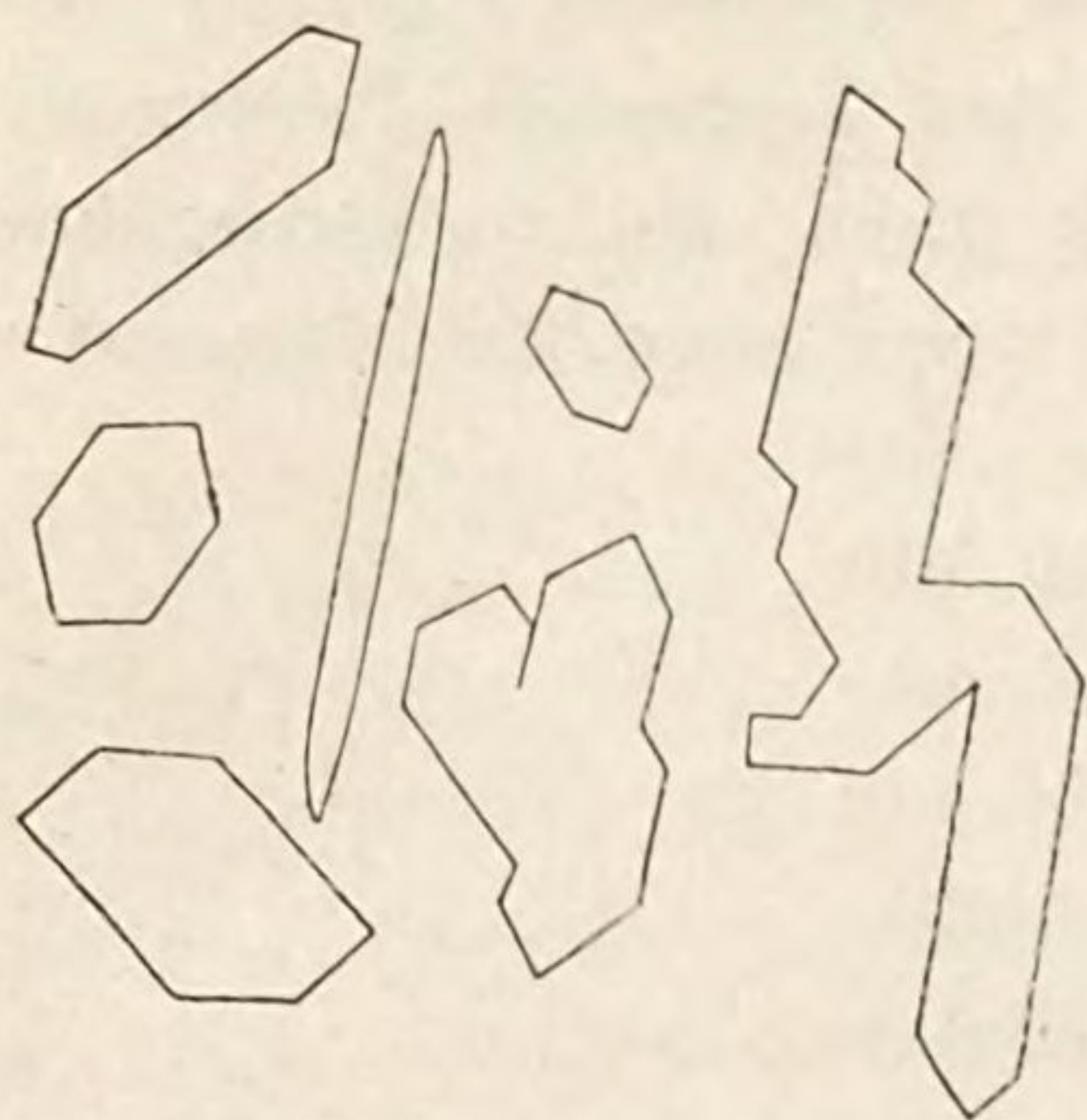


Fig. 12. Silberbichromat. Vgr. 60.

schläge aus ammoniakalischer Lösung krystallisieren zu lassen¹⁾, nützt wenig, es entstehen kleine mißfarbige Krystalle eines ammoniumhaltigen Chromats. Dagegen gelangt man sehr wohl zum Ziel durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salpetersäure, wenn nötig unter wiederholtem Erwärmen. Wenn viel Silbersulfat zugegen ist, bildet sich, auch in Gegenwart von viel Salpetersäure, das rhombisch krystallisierende Chromat Ag_2CrO_4 . S. 44, a. — Diese Reaktion ist der unter a)

beschriebenen vorzuziehen, wofern nicht lösliche Chloride oder größere Mengen von Metallen zugegen sind, welche durch Kaliumbichromat aus sauren Lösungen gefällt werden.

Von Haushofer sind noch viele andere Silberverbindungen in Vorschlag gebracht worden, u. a. das Karbonat, das Arsenit (gelbe Flocken, Kreuze und Täfelchen, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure), das Phosphat, Oxalat, Tartrat, und das Acetat; von Streng²⁾ ist neben dem Chlorid das Arseniat empfohlen. Alle diese Verbindungen sind in Ammoniak und in starken Säuren leicht löslich, das Arseniat, welches rotbraune, drei- und vierstrahlige Krystalliten bildet, wird von freier Essigsäure nicht angegriffen. Das Acetat krystallisiert besonders leicht, in großen perlmutterglänzenden Blättchen, die sich, in Ermangelung einer besseren Reaktion, für mikrochemische Nachweisung von Essigsäure würden verwenden lassen.

8. Magnesium.

a. Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.³⁾ Grenze: 0,0012 μg Magnesium.

b. Fällung als Magnesiumpyroantimoniat, $\text{MgH}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 119.

²⁾ Streng, Anl. z. Best. d. Miner. S. 85.

³⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 29.

⁴⁾ Haushofer, a. a. O. S. 95.

a. Der Probetropfen wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Übersättigung mit Ammoniak für die Fällung vorbereitet. Die von Streng gegebene Vorschrift, nach dem Zusatz von Ammoniak zu erwärmen, ist sehr zweckmäfsig, man erhält auf diese Weise leichter gut entwickelte Krystalle. Als Fällungsmittel kann Natriumphosphat oder das bei Lötrohrversuchen gebräuchliche Doppelsalz von Natriumphosphat und Ammoniumphosphat gebraucht werden. Ein Körnchen desselben wird in die warme, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit gebracht. Lösungen, welche mehr als 0,5% Magnesium enthalten, geben gröfstenteils X-förmige Krystallskelette, erst gegen das Ende der Fällung kommen gut ausgebildete hemimorphe Krystalle (10 — 20 μ) des rhombischen Systems zum Vorschein. Es ist zu beachten, dafs neben dem Doppelphosphat $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ analog zusammengesetzte und mit ihm isomorphe Doppelphosphate von Fe, Mn, Co und Ni existieren, wodurch leicht Irrungen veranlafst werden können, Eisen und Mangan werden als Hydroxyde abgeschieden, wenn man zwischen dem Zusatz des Ammoniaks und des Phosphats etwa zwei Minuten verstreichen läfst. Kobalt kann zusammen mit Eisen und Mangan durch Zusatz von Wasserstoff-superoxyd zur ammoniakalischen Lösung ausgefällt werden (11, c), Nickel als Tripelnitrit (12, a, b). Die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumphosphats ist so gering (1:15000), dafs die Reaktion wohl kaum jemals an zu gröfser Verdünnung scheitern wird; sie mißlingt öfter, weil man ihr zu wenig Zeit gab (für sehr verdünnte Lösungen fünf bis zehn Minuten) oder weil man zu wenig Ammoniumchlorid und Ammoniak zugesetzt hatte.

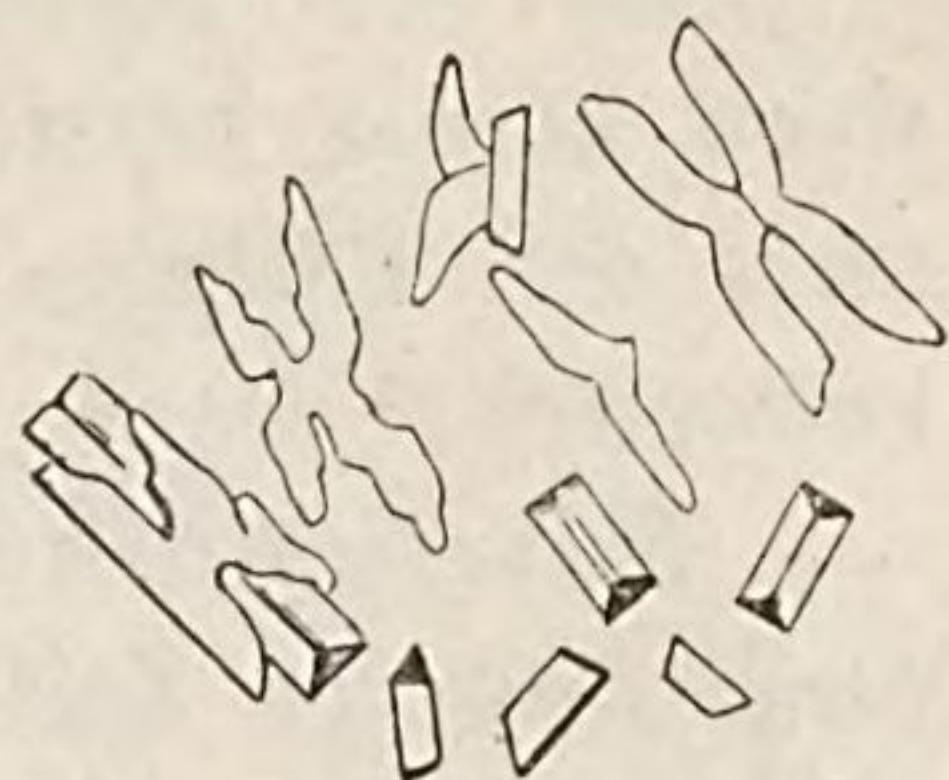


Fig. 13. Ammonium-Magnesiumphosphat. Die kleinen vollständig ausgebildeten Krystalle sind aus sehr verdünnter Lösung abgeschieden. Vgr. 200.

b. Kaliumpyroantimoniat fällt aus neutralen Lösungen von Magnesiumsalzen sechsseitige glänzende Prismen. Der Umstand, dafs zugleich Calcium und Natrium gefällt werden können, nimmt dieser Reaktion viel von ihrem Wert.

Ferrocyankalium fällt neutrale oder saure Lösungen nicht; wird Ammoniak zugefügt, so entstehen feine Nadeln und Blättchen eines Doppelsalzes. Ein ähnliches Verhalten zeigt Seignettesalz. Die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist ein Zehntel der Empfindlichkeit der Reaktion a.)

Oxalsäure giebt in neutralen Lösungen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von viel Essigsäure scheiden sich dünne Nadeln von Magnesiumoxalat ab. Aus Lösungen, die Magnesium und Zink enthalten, fällt Oxalsäure bisweilen ein Doppeloxalat, das in sechsseitigen Täfelchen krystallisiert.

Kaliumoxalat bewirkt in einigermaßen konzentrierten Lösungen einen körnig-krystallinischen Niederschlag, welcher durch ein Übermaß des Fällungsmittels gelöst wird, wenn die Lösung nicht sehr konzentriert war.

Natriumbikarbonat bringt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit einen Niederschlag in Lösungen von Magnesiumsalzen hervor. Unter dem Eintrocknen scheiden sich leichte Flocken ab. Ist neben dem Magnesium auch Calcium zugegen, so wird durch das Magnesium die Krystallisation des Calciumkarbonats verhindert; es scheiden sich alsdann sogleich formlose Körner und kleine Sphäroliten ab. Aus Lösungen, welche Magnesium und Phosphorsäure enthalten, fällt ein Übermaß von Natriumkarbonat oder Bikarbonat nach einigen Minuten monokline, sehr schwach polarisierende Prismen, von derselben Größe und Gruppierung, wie Krystalle von Mangano-oxalat. Fig. 15.

Magnesiumfluosilikat ist von Bořický¹⁾ zum Nachweis des Magnesiums benutzt worden. Es krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, und gehört, wie das Calciumfluosilikat, zu den leicht löslichen Salzen.

9. Beryllium.

Fällung als Kalium-Berylliumoxalat, $K_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4$. Grenze: 0,08 μg Beryllium.

Ein geringer Zusatz von Kaliumoxalat bringt nur in konzentrierten Lösungen von Berylliumsalzen X-förmige Dendriten von Berylliumoxalat hervor (Lösl. 1:100). Ein mäßiger Überschufs von Kaliumoxalat veranlaßt die Entstehung eines viel weniger löslichen Doppelsalzes, welches sich in dicken stark lichtbrechenden monoklinen Krystallen (80—120 μ) ausscheidet, die oft nach Art der Gipszwillinge verwachsen sind. Der spitze Winkel der Rauten ist 55° , der einspringende Winkel der Zwillinge 110° , die Doppelbrechung stark,

¹⁾ Bořický, a. a. O. S. 21.

negativ, der Auslöschungswinkel 38° (mit ∞ P). Bei unrichtigem Verhältnis der Substanzen entstehen ausserdem grosse stachelige Sphäroliten, von dünnen blassen lanzettförmigen Blättchen. Ammoniumoxalat eignet sich viel weniger zu dieser Reaktion als Kaliumoxalat, und Natriumoxalat scheint gar kein krystallisierbares Doppelsalz mit Berylliumoxalat zu bilden. Starke Säuren zersetzen das Kalium-Berylliumoxalat; aus Wasser und aus sehr verdünnter Essigsäure kann es ohne Veränderung umkrystallisiert werden. Die Lösung kann nach dem Erkalten lange Zeit übersättigt bleiben. Oft gelingt es, durch Zerdrücken eines Körnchens von Kaliumoxalat Krystallbildung herbeizuführen. Einige Metallsalze bewirken Veränderungen in der Form und Grösse

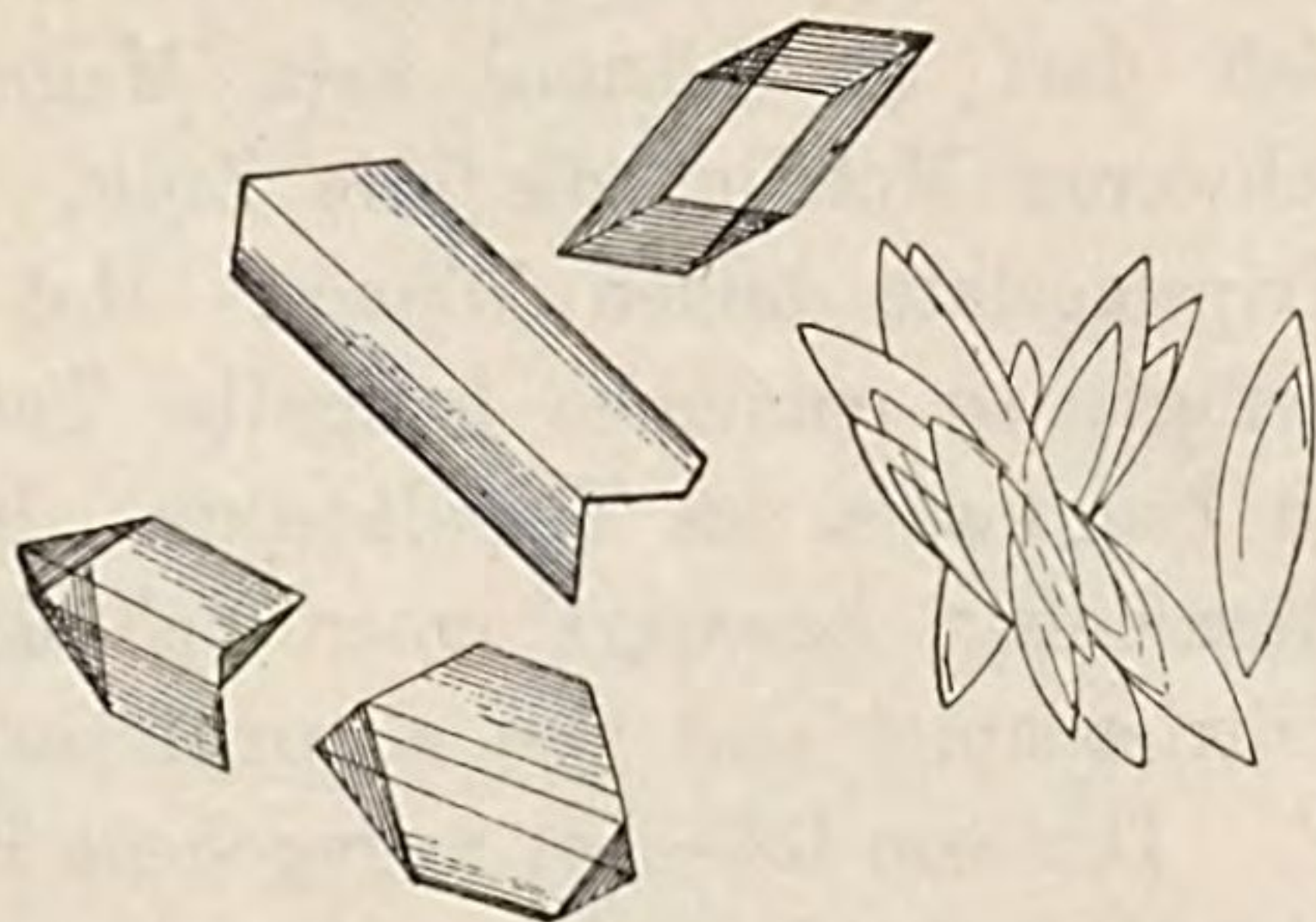


Fig. 14. Kalium-Berylliumoxalat. Vgr. 120.

der Krystalle des Kalium-Berylliumoxalats. Mercurichlorid macht dieselben gröfser, lang prismatisch ($120\text{--}200\ \mu$), ohne dafs eine merkliche Quantität Quecksilber von dem Doppeloxalat aufgenommen würde. Sind Zink oder Magnesium in erheblichen Quantitäten zugegen, so entstehen im Gegenteil kleinere Krystalle, die neben Beryllium Zink und Magnesium enthalten.

Lösungen, die mit Kaliumoxalat auf Beryllium untersucht werden sollen, müssen neutral, oder mit wenig Essigsäure angesäuert sein. Durch Eisen, Aluminium und Magnesium wird die Reaktion nicht merklich beeinträchtigt. Anders ist es mit Ammonium. Hatte man Ammoniumkarbonat gebraucht, um Beryllium von anderen Metallen zu trennen, so müssen die Ammoniumsalze durch Erhitzen ausgetrieben werden, bevor man an die Prüfung mit Kaliumoxalat geht. — Die von Haushofer¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionen — Krystallisation als Berylliumchloroplatinat und als Berylliumsulfat — sind von geringem Wert, da sie vollkommene Isolierung des Berylliums in dem Probetropfen voraussetzen und überdies durchaus nicht empfindlich sind. Berylliumsulfat ist leicht löslich, das Chloroplatinat ist zerfliefslich.

Besseren Erfolg kann man sich von einer Abänderung der zweiten

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 23, 24.

der von Streng vorgeschlagenen Reaktionen auf Natrium (2, b) versprechen, wodurch dieselbe zur Anwendung auf Beryllium geeignet wird, welches sich bei dieser Reaktion ebenso verhält wie Magnesium. Uranylacetat giebt mit Berylliumsalzen und sehr wenig Natriumacetat blaßgelbe rhomboëdrische Krystalle, die bei langsamer Ausbildung eine Gröfse von $200\ \mu$ erreichen können. Bei schnellem Wachstum entstehen Krystallskelette von tetraëdrischem Habitus. Selbstverständlich darf die Lösung kein Magnesium enthalten und auch keine schweren Metalle, die wie Zink, Kobalt und Kupfer, eben solche Tripelacetate bilden können. Hat man zu viel Natriumacetat zugefügt, so entstehen hellgelbe Tetraëder von Natrium-Uranylacetat, zu Ungunsten des Tripelacetats. In diesem Falle erwärme man mit Ammoniak, beseitige einen Teil des Natriums durch Absaugen mit Filtrierpapier und löse abermals in Essigsäure.

Die von Rössler angegebene Fällung von Ammonium-Berylliumphosphat durch Kochen einer neutralisierten Lösung dieser Verbindung in Salzsäure eignet sich nicht für mikrochemische Anwendung. Der Niederschlag ist zwar dicht, aber durchaus nicht krystallinisch.

10. Mangan.

- a. Fällung als Oxalat, $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: $1\ \mu\text{g}$ Mangan.
- b. Fällung als Ammoniummanganophosphat, $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,3\ \mu\text{g}$ Mangan.

- c. Fällung als Superoxyd, MnO_2 . Grenze: $0,2\ \mu\text{g}$ Mangan.

a. In Lösungen von Manganverbindungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten, entstehen auf Zusatz von Oxalsäure sehr charakteristische Speichenkränze ($100\text{--}120\ \mu$), aus je drei farblosen Stäbchen oder Garben gebildet, die einander unter Winkeln von 60° durchkreuzen. Die dünnen Stäbchen haben eine unter 60° gegen die Längsaxe geneigte Endfläche, sie zeigen lebhaft polarisationsfarbene. Der Auslöschungswinkel ist $= 0$, die Doppelbrechung positiv. Die Bildung dieser sternförmigen Aggregate wird durch grössere Mengen von Zink, Kobalt und Nickel beeinträchtigt. Starke Säuren verhindern die Fällung des Mangans durch Oxalsäure, und können nicht durch Natriumkarbonat unschädlich gemacht werden, da auch grössere Mengen von Alkalisalzen störend sind. In diesem Fall kann man

¹⁾ Haushofer, a. a. C. S. 96.

sich bisweilen durch ein Übermaß von Ammoniak helfen, welches kleinere Sterne ($50\ \mu$) und gefranste Stäbchen der Verbindung $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{MnN}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ hervorbringt. Nach einigen Minuten verblassen die Umrisse dieser Gebilde, können aber durch Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit wieder hergestellt werden.

b. Die schnelle Oxydation ammoniakalischer Lösungen von Manganoverbindungen macht einige Abänderungen an dem für Magnesium angegebenen Verfahren (8, a) nötig. Das Natriumphosphat wird

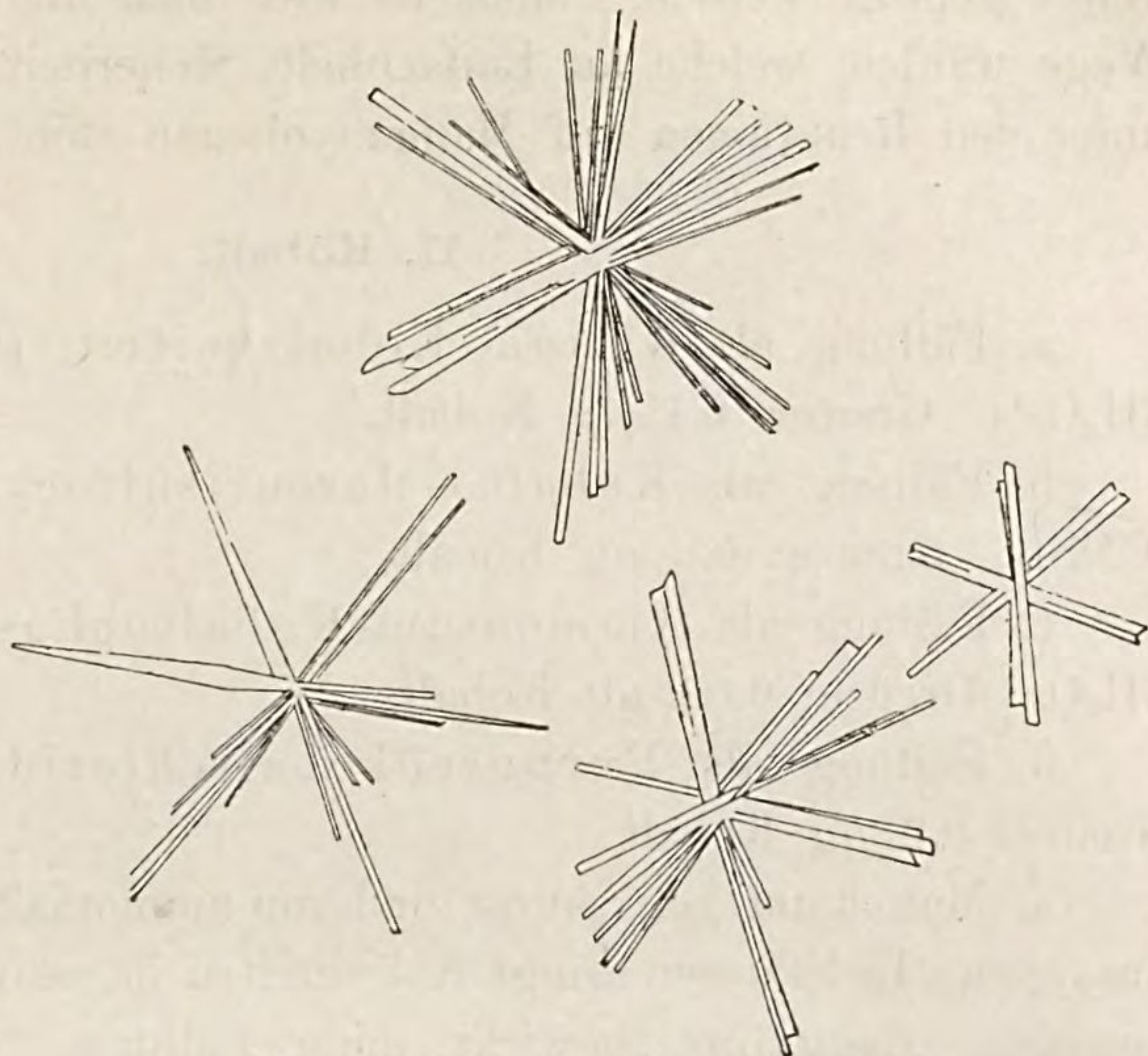


Fig. 15. Manganoxalat. Vgr. 120.

in Ammoniak gelöst und ein Tropfen dieser Lösung in den erwärmten und mit Ammoniumchlorid versetzten Tropfen der sauren Manganlösung gebracht. Die hemimorphen Krystalle des Ammonium-Manganophosphats erreichen eine Länge von $40\ \mu$, übrigens gleichen sie vollkommen denen des Ammonium-Magnesiumphosphats. Für weitere Untersuchung müssen sie ausgewaschen werden, was leicht auszuführen ist, da sie am Glase haften. Nach dem Abspülen mit einigen Tropfen Wasser kann die Anwesenheit von Mangan mittelst ätzender Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd dargethan werden. Die Krystalle färben sich lebhaft braun, unter Erhaltung ihrer Form.

c. Mangan (und Kobalt) kann in ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd von Magnesium, Zink und Nickel getrennt werden; von Kobalt trennt man Mangan am besten nach Hampes Methode, durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Liegt eine Lösung in Salzsäure vor, so thut man am besten, dieselbe vorher wiederholt mit Salpetersäure abzudampfen. Um nicht zu große Mengen von Alkalisalzen in den Rückstand zu bringen, muß man mit dem Kaliumchlorat sparsam umgehen. Man kann alsdann

durch vorsichtiges Abdampfen ein schwarzbraunes Häutchen von Superoxyd erhalten, das sich gut auswaschen läßt. Es kann mit Oxalsäure, nach 10, a, oder am Platindraht mit Natriumkarbonat weiter geprüft werden. Meistens wird man die Probe auf trockenem Wege wählen, welche an Einfachheit, Sicherheit und Empfindlichkeit unter den Reaktionen auf Mangan obenan steht.

11. Kobalt.

a. Fällung als Kalium-Kobaltonitrit, $(\text{KNO}_2)_6 \cdot \text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 0,1 μg Kobalt.

b. Fällung als Kobalto-Mercurisulfocyanat, $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$. Grenze: 0,3 μg Kobalt.

c. Fällung als Ammonium-Kobaltophosphat, $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,02 μg Kobalt.

d. Fällung als Purpureokobaltchlorid, $\text{N}_6\text{H}_{14}\text{Co}_2(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_6$. Grenze: 0,2 μg Kobalt.

a. Man kann von saurer und von ammoniakalischer Kobaltlösung ausgehen. In letzterer bringt Kaliumnitrit intensiv gelbbraune Färbung zuwege. Essigsäure bewirkt dann Fällung von gelben Körnchen 2—4 μ), welche in durchgehendem Licht fast schwarz erscheinen.



Fig. 16. Kalium-Kobaltonitrit.
Vgr. 300.

Bei langsamer Abscheidung aus heißer Lösung zeigen sie sich als dunkelgelbe Würfel und Oktaëder (20 μ). In sehr verdünnten Lösungen nimmt vollständige Fällung recht lange Zeit in Anspruch. Diese Reaktion ist besonders wertvoll, weil nur Kobalt gefällt wird und weil die das Nickel enthaltende Flüssigkeit leicht von dem am Glase haftenden Niederschlage getrennt werden kann. Für besondere Fälle kann die Empfindlichkeit der Reaktion durch Zusatz von Caesiumchlorid verdoppelt und durch Zusatz von Thalliumnitrat vervierfacht werden. S. 23, a.

b. Eine charakteristische und zum Aufsuchen von Kobalt bequeme Reaktion. Als Reagens dient eine Lösung von Ammonium-Mercurisulfocyanat. Hat man nicht mehr Ammoniumsulfocyanat angewendet, als nötig ist, um das Mercurisulfocyanat aufzulösen, so fällt das Reagens unansehnliche weißliche Nadeln der Verbindung $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Um die rechte Wirkung zu erhalten, muß man noch

¹⁾ Streng, Ber. d. oberh. Ges. XXIV, 58.

halb so viel Ammoniumsulfocyanat zufügen. Das Reagens bringt alsdann in Kobaltilösungen dicke blaue Krystalle des rhombischen Systems hervor. Einzelne, gut ausgebildete Krystalle sind selten, gewöhnlich sind sie zu unregelmäßigen Klumpen und Stachelkugeln gruppiert. Ihre Farbe ist ein prächtiges Blau, an dicken Krystallen in schwarz übergehend. In heißem Wasser sind sie ziemlich löslich und kommen bei dem Verdunsten der Lösung am Rande wieder zum Vorschein. Von starken Säuren werden sie schnell zersetzt und gelöst. Ammoniak bringt die blaue Farbe zum Verschwinden, Essigsäure stellt dieselbe wieder her, wobei ein Übermaß wenig schadet. Durch Ätznatron und Wasserstoff-superoxyd wird die Mutterlauge braun gefärbt, während die abgeschiedenen Krystalle kaum angegriffen werden. Das Reagens hat keine wahrnehmbare Wirkung in Lösungen von Nickel, Mangan und Magnesium. In Lösungen von Zink und Cadmium bringt es farblose Krystalle hervor, wenn zugleich Kobalt anwesend ist, blaßblaue Mischkrystalle. Ist Kupfer neben Kobalt in Lösung, so entstehen neben den blauen Krystallgebilden des Kobaltdoppelsalzes gelbgrüne Rauten und Nadeln von Cupri-Mercurisulfocyanat (23, c), aber keine Mischkrystalle. Es können jedoch kupferhaltige Mischkrystalle zustande kommen, wenn neben Kobalt und Kupfer Zink oder Cadmium in weit überwiegender Menge zugegen ist. Solche Mischkrystalle, die neben viel Zink und Quecksilber sehr kleine Mengen von Kobalt und Kupfer enthalten, sind durch eine eigentümliche bräunlich violette Farbe ausgezeichnet, welche an die Reduktionsfärbung von Boraxperlen erinnert, die Kobalt und Kupfer enthalten. Es liegt nahe, die Bildung dieser verschiedenen Mischkrystalle für gleichzeitige Nachweisung von Zink, Kobalt und Kupfer zu verwerten; außerdem kann ein Zusatz von Zinkacetat von Nutzen sein, um die Empfindlichkeit der Reaktion auf Kobalt zu verdreifachen und um dieselbe auch in Lösungen anwenden zu können, welche große Mengen von Alkalisalzen enthalten.

c. Die Fällung ist in derselben Weise auszuführen, wie für Mangan (10, b). Die hemimorphen Krystalle sind langgestreckt, sie können eine Länge von $100\ \mu$ erreichen, wenn viel Ammoniumchlorid

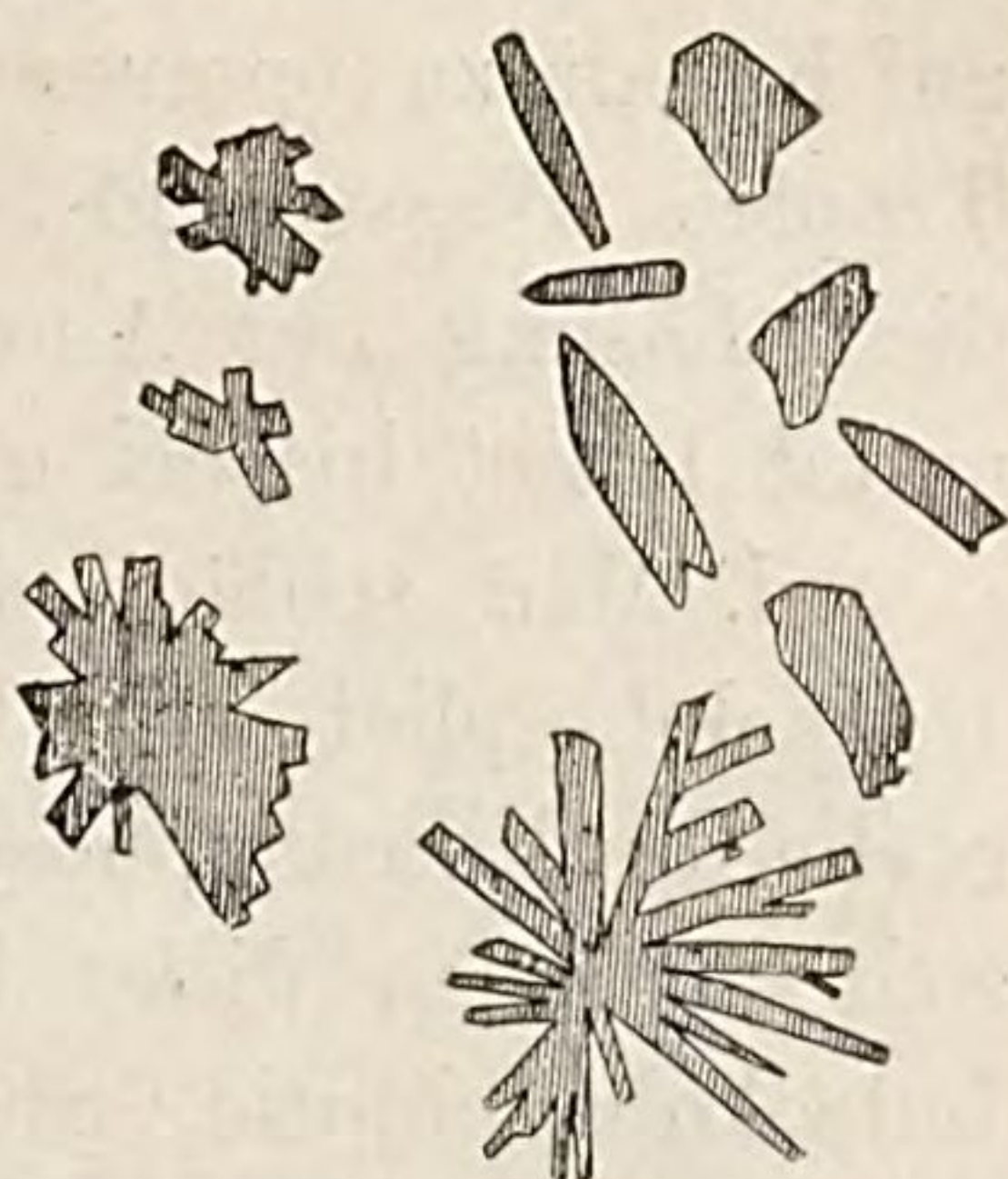


Fig. 17. Kobalto-Mercurisulfocyanat. Vgr. 60.

und Ammoniak angewendet wird. Durch ätzende Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd werden sie dunkelbraun gefärbt, was zur Unterscheidung von Nickeldoppelphosphat benutzt werden kann. Man kann auch die Reaktion b) heranziehen, um Krystalle des Doppelphosphats auf Kobalt zu untersuchen. Man wäscht sie zu dem Ende mit einem Tropfen Wasser, löst durch Erwärmen mit Essigsäure und prüft diese Lösung mit Ammonium-Mercurisulfocyanat. Zusatz von Zinkacetat leistet hierbei gute Dienste.

d. Man schlägt denselben Weg ein, wie für die Fällung von Doppelphosphat, nur kommt ein wenig Kaliumpermanganat an die Stelle des Natriumphosphats. In diesem Stadium des Versuchs scheiden sich bisweilen dicke bräunliche Krystalle aus, wahrscheinlich von Luteokobaltchlorid. Sie verschwinden bei dem schließlichen Erwärmen mit einem kleinen Übermaß von Salzsäure, wodurch kleine violette Prismen und tetragonale Pyramiden von Purpurekobaltchlorid gefällt werden. Die Verbindung kann aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. In Salzsäure von mittlerer Konzentration ist sie beinahe unlöslich. — Magnesium, Zink und Nickel können von Kobalt und Mangan getrennt werden, nachdem die beiden letzteren in Superoxyde umgewandelt sind, entweder durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung in verdünntem Ammoniak oder durch Erhitzen der trockenen Nitrate bis zur Schwärzung. Magnesium, Zink und Nickel können aus dem Rückstand mittelst verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. — Über die Fällung von Kobalt mittelst Oxalsäure s. 12, c.

12. Nickel.

a. Fällung als Kalium-Nickel-Bleinitrit, $K_2NiPb(NO_2)_6$. Grenze: 0,008 μg Nickel.

b. Fällung als Ammonium-Nickelphosphat, $NH_4NiPO_4 + 6H_2O$, Grenze: 0,01 μg Nickel.

c. Fällung als Nickeloxalat, $NiC_2O_4 + 2H_2O$.¹⁾ Grenze: 1 μg Nickel.

a. Kaliumnitrit bewirkt weder in sauren noch in ammoniakalischen Lösungen von Nickel sichtbare Veränderung. Setzt man zu einer

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 64.

ammoniakalischen Lösung Kaliumnitrit und danach ein wenig Bleiacetat, so erfolgt ein dicker, weißer Niederschlag von unlöslichen Bleisalzen. Wird nunmehr neben diesen Niederschlag ein Tröpfchen Essigsäure gebracht, so schlägt sich das Tripelnitrit $K_2NiPb(NO_2)_6$ als gelbes Pulver auf und neben dem Bleisalz nieder. In sauren Lösungen erfolgt nach dem Zusatz von Bleiacetat bis zu 6000 facher Verdünnung des Nickels sofortige Fällung, in stärker verdünnten Lösungen wird sie durch gelindes Erwärmen befördert. Die Verbindung kann ebenso wie das Kalium-Kobaltnitrit, dem sie in Form und Farbe vollkommen ähnlich ist, aus heißem Wasser umkrystallisiert werden; besser noch aus einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit, die mit Essigsäure angesäuert ist. Barium, Strontium und Calcium können bei dieser Reaktion das Blei vertreten, jedoch wird der Verlauf hierbei verlangsamt. Man wird zu Calciumsalzen greifen, wenn lösliche Sulfate in großer Menge zugegen sind, muß dann aber länger warten und erhält einen weniger dichten Niederschlag.

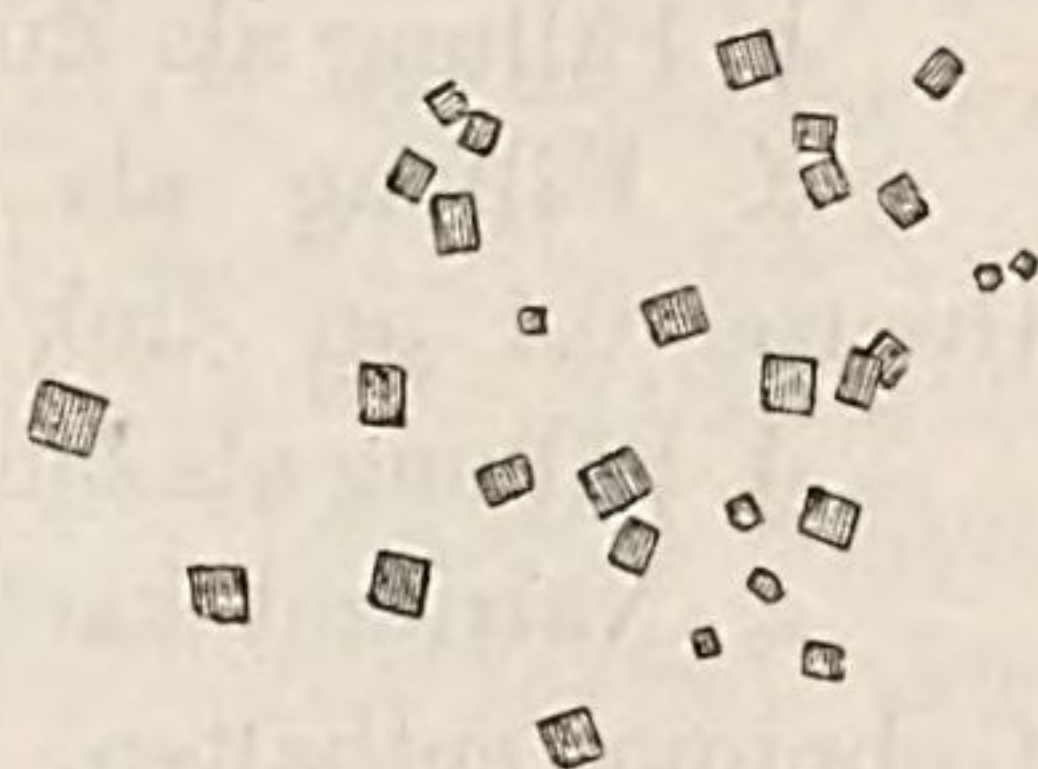


Fig. 18. Kalium-Nickel-Bleinitrit. Vgr. 200.

b. Die Fällung ist nach reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak auszuführen. Sie gelingt am besten mit Ammoniumchlorid und Ammoniumkarbonat. Die Krystalle des Ammonium-Nickelphosphats sind kürzer als die des Ammonium-Kobaltphosphats; sie haben oft das Ansehen von quadratischen Täfelchen. Durch Wasserstoffsuperoxyd und ätzende Alkalien werden sie nicht gebräunt, auch wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierend auf ammoniakalische Nickellösungen.

c. Oxalsäure fällt außerordentlich träge, und die Empfindlichkeit der Reaktion läßt auch viel zu wünschen übrig. Sie ist kaum halb so groß als in Kobaltilösungen. Der Niederschlag von Nickeloxalat ist feinpulverig, den ganzen Tropfen gleichmäßig trübend; er gleicht in dieser Beziehung dem Cuprioxalat. Von Ammoniakflüssigkeit wird Nickeloxalat leicht aufgelöst und bei dem Verdunsten des Lösungsmittels in unveränderter Gestalt wieder abgeschieden. Ammoniumchlorid ändert an diesem Verhalten nichts, während Kobaltoxalat bei reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid mehrere Stunden lang in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit gelöst bleiben kann. Das von Laugier auf dies ungleiche Verhalten der Oxalate gegründete Verfahren zur

Scheidung des Kobalts von Nickel ist durch Haushofer¹⁾ für eine mikrochemische Reaktion herangezogen worden. Es ist zeitraubend, und wird durch die Reaktionen a) und b) entbehrlich gemacht.

13. Zink.

a. Fällung als Natrium-Zinkkarbonat, $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,01 \mu\text{g}$ Zink.

b. Fällung als Zinkoxalat, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Zink.

c. Fällung als Zink-Mercurisulfocyanat, $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$. Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Zink.

d. Fällung als Zinkferricyanid, $\text{Zn}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$. Grenze: $0,05 \mu\text{g}$ Zink.

a. Natriumbikarbonat fällt aus sauren Lösungen, die Zink und Cadmium enthalten, zuerst Cadmiumkarbonat, in Gestalt stark lichtbrechender Kügelchen von 2μ . Nach kurzer Zeit erscheint eine flockige Trübung von Zinkkarbonat, welche durch ein Übermaß des Fällungsmittels aufgehellt wird und farblosen Tetraëdern von

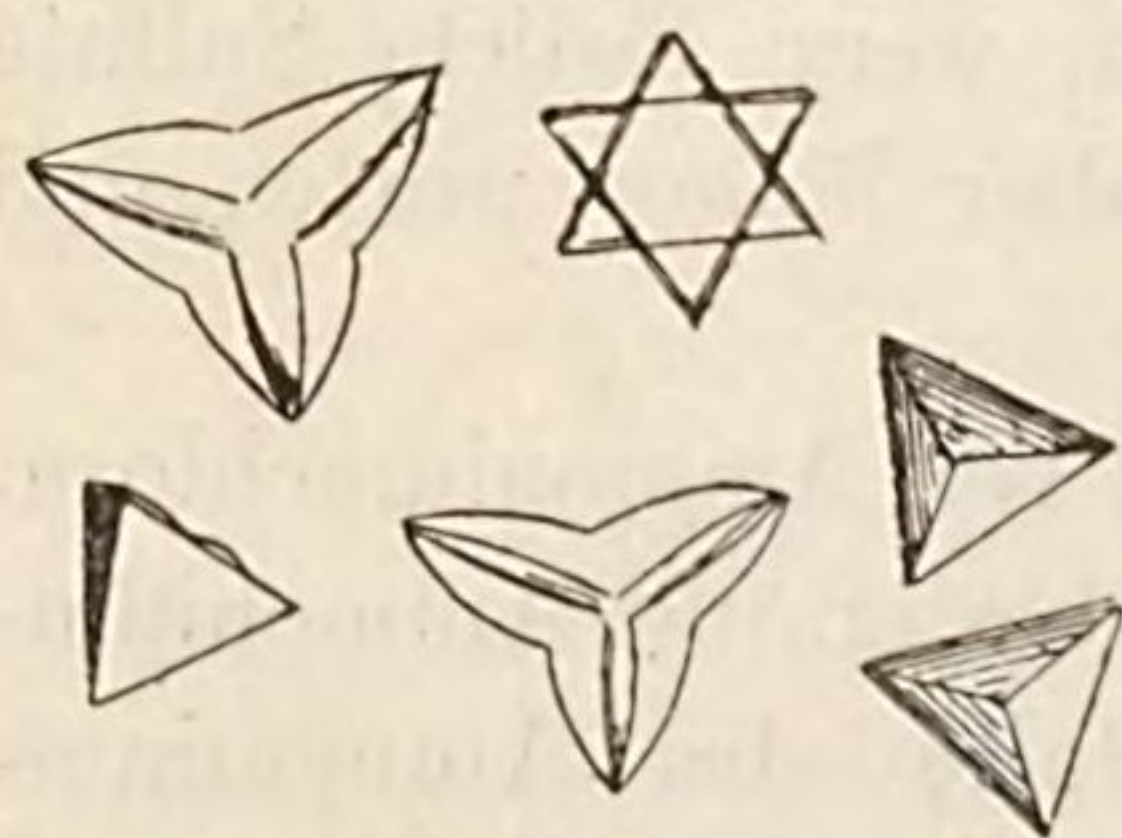


Fig. 19. Natrium-Zinkkarbonat.
Vgr. 300.

$7-20 \mu$ Platz macht, welche am Glase haften. Kaliumkarbonat giebt gröfsere Tetraëder, mit Neigung zu Zwillingsbildung; in noch höherem Grade gilt dies von Lithiumkarbonat. Sind gröfsere Mengen von Ammoniumsalzen zugegen, so entstehen Kügelchen von $6-10 \mu$. Magnesiumsalze bewirken die Bildung eines feinkörnigen Niederschlages.

Cadmium beeinträchtigt die Ausbildung der Tetraëder, wenn sein Verhältnis zum Zink 5% übersteigt. — Anders verhalten sich ammoniakalische Lösungen von Zink, welche Cadmium und andere Metalle enthalten. Natriumbikarbonat fällt auch aus solchen Lösungen das Cadmium vor dem Zink, als Körnchen von $2-3 \mu$. In Lösungen von mäßiger Verdünnung entstehen nach einer Minute Tetraëder von Natrium-Zinkkarbonat. Sie erscheinen am Rande des Tropfens als stark lichtbrechende Körner und entwickeln sich schnell zu scharf ausgebildeten Krystallen von $10-25 \mu$. Unter diesen Umständen stört Cadmium so wenig, dafs 3% Zink neben 97% Cadmium nachgewiesen werden konnte. Kobalt scheidet sich als flockiges, Nickel

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 64.

²⁾ Haushofer, S. 151.

als pulveriges, Calcium als feinkrystallinisches Karbonat ab. Ist zu viel pulveriger Niederschlag entstanden, so ziehe man die klare Flüssigkeit zur Seite, schneide den Verbindungskanal mit einem Röllchen Filtrierpapier ab und füge abermals Natriumbikarbonat zu. Magnesium hat denselben störenden Einfluß wie in sauren Lösungen und ähnlich verhält sich Kupfer. Kleine Mengen von Magnesium können aus der ammoniakalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumphosphat entfernt werden (8, a). Ist viel Magnesium zugegen, so ist es zweckmäßiger, Zink und Cadmium durch metallisches Magnesium abzuscheiden, das schwammige Metall schnell auszuwaschen und mit Essigsäure den größten Teil des Zinks mit wenig Cadmium ausziehen. Für die Untersuchung zinkhaltiger Legierungen hat sich das folgende abgeänderte Verfahren sehr brauchbar gezeigt. Die Metalle werden in Salpetersäure gelöst und durch Erhitzen der Nitate in Oxyde verwandelt. Durch schnelles Eintrocknen mit Natronlauge und Ausziehen mit Wasser wird Zinkoxyd in Lösung gebracht, und die Ausscheidung von Natrium-Zinkkarbonat durch Zusatz von Ammoniumkarbonat bewirkt. Ist wenig Zink zugegen, so muß man die Probetropfen eintrocknen lassen. Die Tetraëder kommen dann zum Vorschein, wenn die Alkalisalze in einem Tropfen Wasser aufgelöst werden.

b. Oxalsäure fällt aus Zinklösungen kleine prismatische Kryställchen (20—25 μ), mit abgerundeten Kanten und Ecken. Starke Säuren beeinträchtigen die Fällung, jedoch ist eine große Menge von Salzsäure nötig, um sie ganz zu verhindern. Kaliumoxalat fällt schneller und liefert kleinere Krystalle. Mit einem Übermaß von Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat entstehen leichter lösliche Doppelsalze. Ammoniak löst Zinkoxalat mit Leichtigkeit, bei dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisieren schöne, dicht verzweigte und gekrauste Rosetten von 200—700 μ . Cadmium beeinträchtigt diese Krystallisation und in noch höherem Grade thut dies das Magnesium.

c. Die Stammform des Zink-Mercurisulfocyanats, ein rechtwinkliges Stäbchen des rhombischen Systems, kommt ausnahmsweise in verdünnten Lösungen und mit großem Übermaß von Ammoniumsulfocyanat zum Vorschein. In der Regel erscheinen gegabelte und verzweigte, oft sonderbar gekrümmte und gefiederte Gebilde. Magnesium beeinflusst dieselben nicht; durch Cadmium werden sie vereinfacht. Über zusammengesetzte Sulfocyanate von Quecksilber,

Zink und Kobalt s. 11, b, über die Kombination von Quecksilber, Zink und Kupfer s. 23. c.

d. Ferrocyankalium bewirkt einen gelatinösen farblosen Niederschlag; Ferricyankalium fällt ein gelbes Pulver, aus sehr verdünnten Lösungen gelbe Würfel (5–12 μ). Cadmium zeigt dasselbe Verhalten wie Zink, Magnesium ist ohne Einfluß auf diese Reaktion.

e. Zinkphosphat löst sich leicht in Ammoniak, ohne daß Bildung eines Doppelsalzes statt hat. Ganz abweichend ist das Verhalten des Arseniats, welches mit Ammoniak ein Doppelsalz bildet, von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{ZnAsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle des Ammonium-Zinkarseniats stimmen in Form und GröÙe mit denen des Ammonium-Magnesiumphosphats überein. Man begegnet ihnen öfter bei Untersuchung arsenhaltiger Erze. Ungeachtet der Empfindlichkeit dieser Reaktion und der auffallenden Form der Krystalle bleibt dieselbe von allgemeiner Verwendung ausgeschlossen, weil mehrere Metalle Doppelarseniate derselben Form geben, darunter auch das Cadmium. Sie kann zum Aufsuchen von Arsensäure benutzt werden, in Fällen wo die Anwendung von Calciumverbindungen (51, a) ausgeschlossen ist. Zinkchromat gleicht dem Strontiumchromat in allen Beziehungen, ausgenommen seine Löslichkeit in Ammoniak, welche es mit Cadmiumchromat gemein hat. Magnesium hat keinen Einfluß auf diese Reaktion.

14. Cadmium.

a. Fällung als Cadmiumkarbonat. Grenze: 0,01 μg Cadmium.

b. Fällung als Cadmiumoxalat, $\text{CdC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 0,34 μg Cadmium.

c. Fällung als Cadmium-Mercurisulfocyanat, $\text{Cd}(\text{CNS})_2$. $\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Grenze: 1 μg Cadmium.

d. Fällung als Cadmiumferricyanid, $\text{Cd}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$. Grenze: 0,03 μg Cadmium.

a. Die bereits besprochene Fällung des Cadmiums durch Natriumbikarbonat (13, a) ist wegen der feinkörnigen Beschaffenheit des Niederschlages nur dann beweisend, wenn sie in ammoniakalischer Lösung ausgeführt wird, aus welcher Magnesium, Nickel u. s. w. als Doppelphosphate entfernt sind. Ist die Quantität des Niederschlages nicht

¹⁾ Haushofer, a. a O. S. 53.

gar zu klein, so kann die nächstfolgende Reaktion (14, b) zu weiterer Prüfung desselben herangezogen werden.

b. Lösungen von Cadmium, die kein Zink enthalten, geben mit Oxalsäure recht charakteristische farblose Rauten und Parallelogramme des monoklinen Systems ($40-80\ \mu$). Spitzer Winkel $= 67^\circ$; Auslöschungswinkel (mit ∞P) $= 23^\circ$; Doppelbrechung schwach, positiv. Ein Zinkgehalt von 10% stört die Krystallisation in erheblichem Mafse, und in Gegenwart von 30% Zink kommt ausschließlich die Form des Zinkoxalats zur Geltung. Reines Cadmiumoxalat liefert bei dem Verdunsten seiner Lösung in Ammoniak Stäbchen und Tafeln, bei Gegenwart von Zinkoxalat Sphäroliten, die nichts Charakteristisches bieten. Durch Säuren (auch durch Essigsäure) wird die Abscheidung des Cadmiumoxalats verzögert; dieselbe Wirkung haben lösliche Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen. Dabei nimmt die Gröfse der Krystalle (bis $120\ \mu$) und die Bildung von

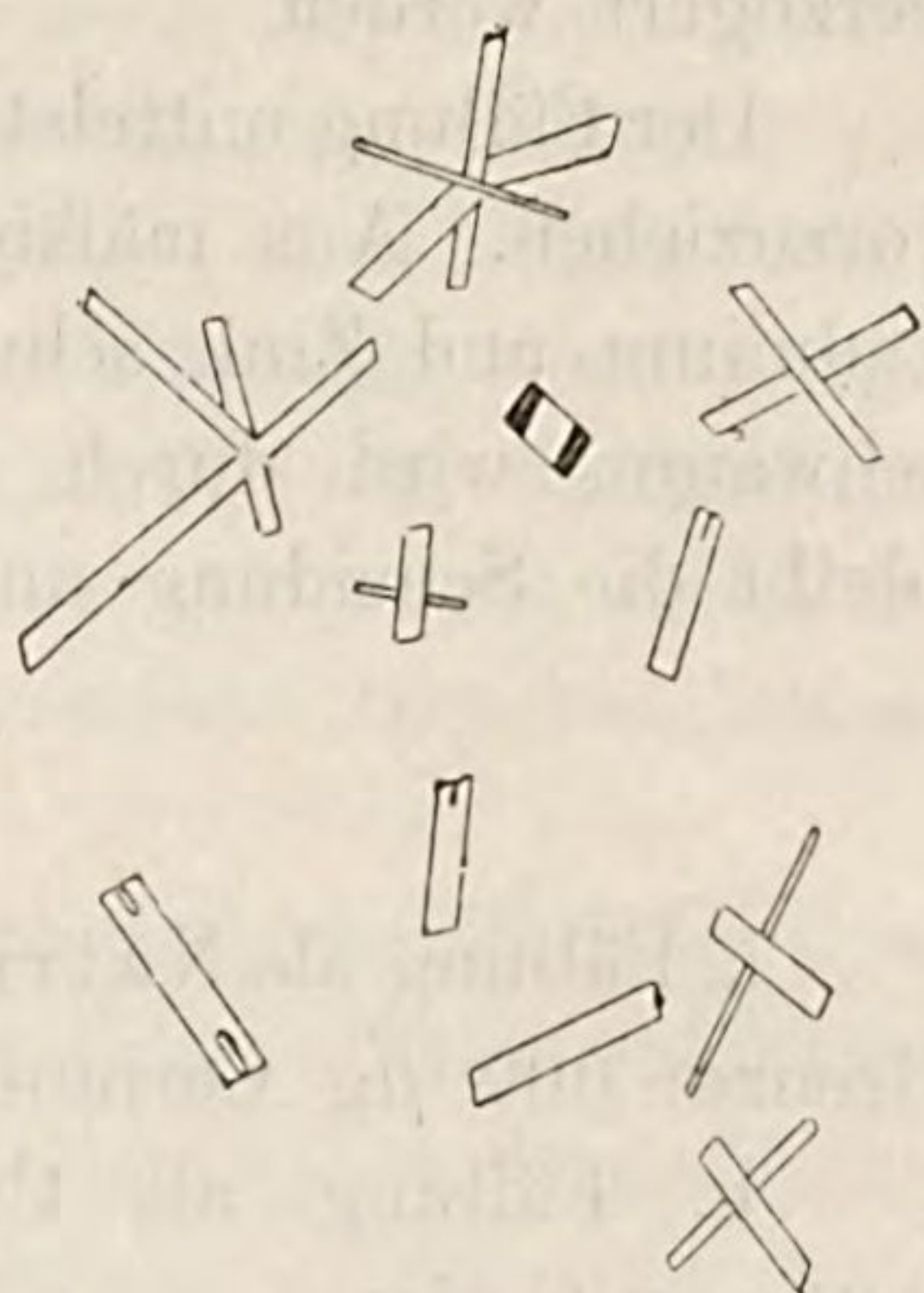


Fig. 20. Cadmiumoxalat. Vgr. 120.

Durchkreuzungszwillingen zu. Durch Zusatz von Aluminiumsulfat und Essigsäure kann man das Cadmiumoxalat in Lösung halten, während sich Zinkoxalat ausscheidet. Das Cadmium wird dann später durch Kaliumoxalat gefällt. Die besten Resultate sind auf einem anderen Wege erhalten, durch Kombinieren der Reaktionen a) und b). Das Cadmium wird mit Natriumbikarbonat aus ammoniakalischer Lösung gefällt, die Flüssigkeit, welche den größten Teil des Zinks enthält, wird abgezogen und dem Niederschlage ein Tröpfchen Wasser und ein Körnchen Oxalsäure zugesetzt. Nach einigen Sekunden entstehen dann charakteristische Krystalle von Cadmiumoxalat. Scheidung mittelst Natronlauge gab weniger gute Resultate; ebenso führte Scheidung mit Ammoniumkarbonat und Fällung durch metallisches Magnesium mit nachfolgender Scheidung durch Essigsäure nicht mit Sicherheit zum Ziel.

c. Dicke rechtwinklige Prismen und Pyramiden. Ist viel Zink zugegen, so zeigen sich nur die verwickelten Gebilde des Zink-Mercurisulfocyanats (13, c). Ist Kobalt zugegen, so erhält man blafsblaue Mischkrystalle.

d. Gelbes Pulver oder gelbe kubische Kryställchen ($3-4 \mu$), in keiner Weise von denen des Zinkferricyanids verschieden.

Über das Chromat¹⁾ ist zu bemerken, daß Lösungen von Cadmium zu Kaliumbichromat ein ähnliches Verhalten zeigen, wie Lösungen von Zink und Strontium (20, b). Um gute Krystalle von Cadmiumchromat zu erhalten, muß die Fällung, wie bei Zink, stark verzögert werden.

Der Fällung mittelst Zink²⁾ ist Fällung mit metallischem Magnesium vorzuziehen. Aus mäßig angesäuerten Lösungen fällt Magnesium das Cadmium und Zink schnell und vollständig. Aus dem grauen Metallschwamm wird durch warme Essigsäure Zink ausgezogen, jedoch bleibt die Scheidung unvollkommen.

15. Cerium.

a. Fällung als Natrium-Cerosulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}_3$. Grenze: $0.02 \mu\text{g}$ Cerium.

b. Fällung als Cerokarbonat, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0.05 \mu\text{g}$ Cerium.

c. Fällung als Cerooxalat, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾ Grenze: $0.04 \mu\text{g}$ Cerium.

d. Fällung als Kalium-Ceroferrocyamid, $\text{KCeFe}(\text{CN})_6$. Grenze: $0.1 \mu\text{g}$ Cerium.

a. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und von großem Wert für Trennungen, obwohl ihr Verlauf etwas träge ist. Mäßiges Erwärmen wirkt beschleunigend. Der schwere weiße Niederschlag be-

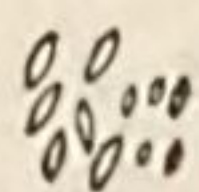


Fig. 21. Natrium-Cerosulfat.
Vgr. 500.

steht aus kleinen linsenförmigen Krystallen (5μ). Ein kleines Übermaß von Schwefelsäure begünstigt die Reaktion, größere Mengen starker Säuren verzögern die Fällung und können ziemlich viel Cerium in Lösung halten. Ihr nachteiliger Einfluß kann durch Zusatz von Magnesiumacetat aufgehoben werden. — Kaliumsulfat bewirkt in Lösungen von Ceroverbindungen die Abscheidung kleiner Scheiben ($4-6 \mu$), Thallsulfat reagiert langsamer und bildet ein Doppelsalz, das in farblosen

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 54.

²⁾ Haushofer, S. 52

³⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 24.

⁴⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 42.

sechseitigen Tafeln des rhombischen Systems ($70-100\ \mu$) krystallisiert. In diesen Doppelsalzen kann das Cerium durch Lanthan und Didym ersetzt werden, ohne wesentliche Veränderung ihrer Eigenschaften.

b. Natriumkarbonat bringt in Lösungen von Ceroverbindungen einen weißen flockigen Niederschlag hervor. Ein Übermaß des Fällungsmittels bewirkt nach einiger Zeit die Bildung krystallinischer stacheliger Klümpchen ($20-30\ \mu$) und am Rande des Tropfens von lanzettförmigen Blättchen und langgestreckten Rauten ($20-30\ \mu$). Die letzteren kommen in Lösungen von Lanthan und Didym nicht vor, und ihr Auftreten in Lösungen von Cerium wird nicht durch Anwesenheit von Lanthan und Didym verhindert. Das Oxalat und die Doppelsulfate des Ceriums können eben so gut zu diesem Versuch benutzt werden wie das Nitrat, freilich verläuft derselbe alsdann weit langsamer.

c. Oxalsäure bewirkt in neutralen oder schwach sauren Lösungen von Ceroverbindungen einen pulverigen Niederschlag. Sehr bald entstehen an Stelle desselben dünne Nadeln, stachelige Sphäroliten, kleine Kreuze und Quadrate ($50-120\ \mu$). In Lösungen, die viel freie Salpetersäure enthalten, entsteht kein pulveriger Niederschlag; es krystallisieren Prismen von $100-150\ \mu$ mit einer schiefen Endfläche (42°), auch Zwillinge, mit einem spitzen Winkel von 85° . Diese Krystalle zeigen Auslöschung parallel der Längsaxe und starke positive Doppelbrechung.

d. Kaliumferrocyanid fällt durchsichtige farblose Körner ($4-6\ \mu$), rund oder quadratisch, mit abgerundeten Ecken. Natrium-Cerosulfat wird von Kaliumferrocyanid langsam zu solchen Körnern umgewandelt.

Ceroformiat, von Haushofer¹⁾ in Vorschlag gebracht, löst sich in 400 Teilen kalten, und viel leichter in heißem Wasser. Es krystallisiert in recht gut ausgebildeten Pentagondodekaedern ($50-60\ \mu$), die aus radial gestellten prismatischen Kryställchen zusammengesetzt sind. Sie zeigen ziemlich starke negative Doppelbrechung und gut begrenzte Polarisationskreuze. Ebensolche Krystalle erhält man aus Lösungen der Formiate von Lanthan und Didym. Diese Verbindungen sind durch die ungewöhnliche Form und die auffallenden optischen Eigenschaften ihrer Krystalle sehr geeignet für die Nachweisung der Ceritmetalle in einigermaßen konzentrierten Lösungen. Ihrer An-

¹⁾ Haushofer, a. a. O. S. 46.

wendung für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen, in welchen die Ceritmetalle in untergeordneter Menge anwesend sind, steht leider ihre Neigung im Wege, übersättigte Lösungen zu bilden. Besser eignen sie sich zur Trennung der Ceritmetalle von Calcium und einigen anderen bivalenten Metallen.

Bei dunkler Rotglühhitze verglimmt Cerooxalat zu einem rostfarbenen Pulver von Cerioxyd, welches von verdünnter Salpetersäure nicht gelöst wird. Dieselbe Verbindung kann durch Schmelzen von Natrium-Cerosulfat mit Natriumkarbonat und sorgfältiges Auswaschen der Schmelze dargestellt werden. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird Cerioxyd in Cerosulfat übergeführt. Diese Bemerkungen enthalten die Grundlage zu einer angenäherten Trennung des Ceriums von Lanthan und Didym. Die letzteren können durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden, während rötliches Cerioxyd zurückbleibt.

16. Lanthan.

a. Fällung als Natrium-Lanthansulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Grenze: 0,04 μg Lanthan.

b. Fällung als Lanthankarbonat, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,06 μg Lanthan.

c. Fällung als Lanthanoxalat, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,06 μg Lanthan.

d. Fällung als Kalium-Lanthanferrocyanid, $\text{KLaFe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,1 μg Lanthan.

a. In verdünnten Lösungen entstehen nach Zusatz von Natriumsulfat am Rande des Probetropfens abgerundete Prismen von 10—12 μ . Bei mäßigem Erwärmen wird der Tropfen milchig und läßt einen weißen Niederschlag von sehr kleinen prismatischen Kryställchen fallen. Mit Thallosulfat erhält man weit größere sechsseitige Tafeln, wie die unter 15, a beschriebenen.

b. Natriumkarbonat bringt einen etwas gelatinösen Niederschlag hervor, welcher mit einem ansehnlichen Übermaß des Fällungsmittels nach fünf Minuten Anfänge von Krystallisation zeigt. Nach einer halben Stunde ist er gänzlich zu stacheligen Aggregaten (40—70 μ) von blassen Blättchen umgewandelt, die nur ausnahmsweise einzeln oder als Zwillinge vorkommen.

c. Oxalsäure fällt Körnchen (3 μ) von neutralem Oxalat, die

bald Nadeln und spitzen Rauten ($60\ \mu$) von saurem Oxalat Platz machen. Aus heißen, stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen scheidet Oxalsäure gestreckte Sechsecke mit einem spitzen Winkel von 86° und gerader Auslöschung und Parallelogramme mit einem spitzen Winkel von 65° und schiefer Auslöschung (26°) ab, beiderlei Krystalle mit starker positiver Doppelbrechung.

d. Mit einem kleinen Zusatz von Kaliumferrocyanid entstehen in Lösungen von Lanthansalzen kleine Rauten ($50\ \mu$), mit reichlichem Zusatz des Reagens erhält man farblose isotrope Hexagone ($30-40\ \mu$), eines Doppelsalzes. Die erwähnten Rauten ändern sich zu tonnenförmigen Säulchen um.

17. Didym.

a. Fällung als Natrium-Didymosulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,07\ \mu\text{g}$ Didym.

b. Fällung als Didymokarbonat, $\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,1\ \mu\text{g}$ Didym.

c. Fällung als Didymooxalat, $\text{Di}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,1\ \mu\text{g}$ Didym.

d. Fällung als Kaliumdidymoferrocyanid, $\text{KDiFe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,15\ \mu\text{g}$ Didym.

a. Die Fällung geht langsamer vor sich, als in Lösungen von Lanthansulfat und wird auch nicht in so auffallender Weise durch Erwärmen beschleunigt.

b. Die Angabe in Würtz' Dictionn. de Chim., Art. „Didyme“, daß Didymokarbonat nicht zum Krystallisieren gebracht werden könne, ist nicht ganz richtig. Allerdings verläuft viel mehr Zeit als bei Lanthan-karbonat, etwa eine halbe Stunde, bis sich Anfänge von Krystallbildung zeigen. Nach zwei Stunden findet man krystallinische Sphäroliten ($20-40\ \mu$), aber keine Nadeln oder gut begrenzte Täfelchen.

c. Der Niederschlag, welchen Oxalsäure hervorbringt, hat Ähnlichkeit mit Cerooxalat. Er ist weniger dicht und ändert sich schneller zu Kreuzen und Stachelkugeln um. Durch Fällung heißer Lösungen von Didymosalzen in verdünnter Salpetersäure erhält man gestreckte sechseckige Tafeln, Spitzenwinkel 92° , Auslöschungswinkel $= 0$; gestreckte Sechsecke, dick, von quadratischem Querschnitt, Spitzenwinkel $= 120^\circ$, Auslöschungswinkel $= 25^\circ$; Parallelogramme mit spitzem Winkel $= 60^\circ$, Auslöschungswinkel $= 25^\circ$. Doppelbrechung stark, positiv.

d. Ein kleiner Zusatz von Kaliumferrocyanid bringt ähnliche Körner ($6-8\ \mu$) hervor, wie in Lösungen von Ceroverbindungen (15, d). Mit einem Übermaß des Fällungsmittels entstehen nach einer Minute größere hexagonale Tafeln, oft mit einwärts gebogenen Kanten. Sie können zu zierlich gefiederten sechsstrahligen Sternen auswachsen. Besonders zahlreich und in Seitenansicht auffallend sind knopfförmige

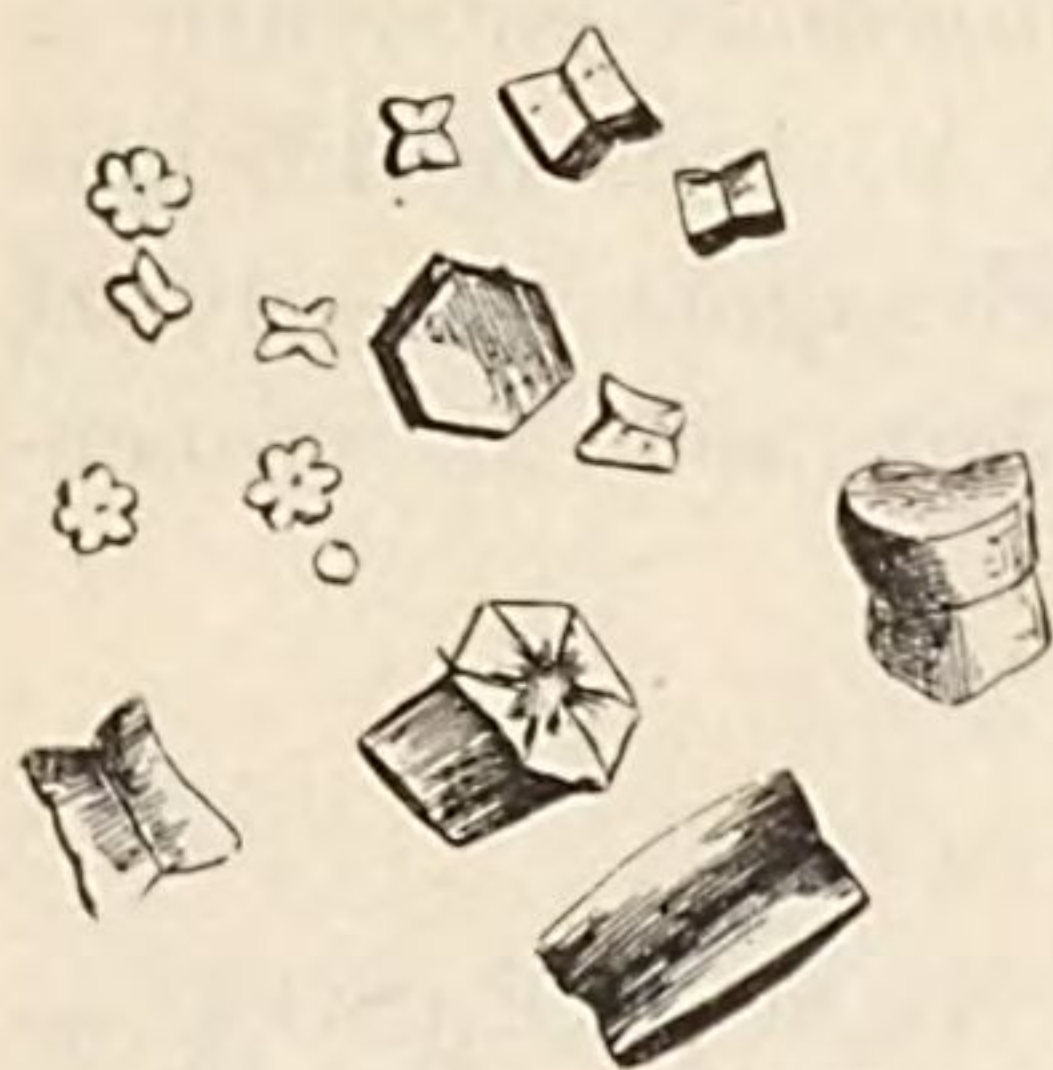


Fig. 22. Kalium-Didymoferrrocyanid. Vgr. 120.

und dosenförmige Gebilde, die bis $60\ \mu$ anwachsen können. Dazwischen kommen kurze Säulchen mit sehr stumpfer Pyramide vor, in der Richtung der Hauptaxe isotrop, in der Richtung der Nebenaxen lebhaft polarisierend, auch lebhaft polarisierende knieförmige Zwillinge nach P und kreuzförmige Vierlinge. Kryställchen von mehr als $20\ \mu$ zeigen eine charakteristische, ins Rauchgraue ziehende Amethystfärbung. Auf das Doppelsalz von Natriumsulfat und Didymo-

sulfat angewendet, verläuft diese Reaktion recht langsam, liefert aber unter diesen Umständen sehr gute Krystalle.

Wenn etwa 0,1 gr der gemengten Nitrate zur Verfügung stehen, ist eine angenäherte Scheidung von Lanthan und Didym zu versuchen. Die Nitrate werden vorsichtig geschmolzen und etwa zwei Minuten lang auf Bleischmelzhitze gehalten. Wasser zieht alsdann Lanthannitrat aus und lässt grauliches basisches Didymnitrat zurück. Bei ausreichendem Material ist die Scheidung zu wiederholen.

18. Yttrium (und Erbium).

a. Fällung als Yttriumoxalat, $Y_2(C_2O_4)_3 + 9HO$.¹⁾ Grenze: $5\ \mu g$ Yttrium.

b. Krystallisation des Oxalats aus ammoniakalischer Lösung. Grenze: $0,03\ \mu g$ Yttrium.

a. Oxalsäure bewirkt in neutralen Lösungen von Yttriumsalzen auch bei weitgehender Verdünnung einen schweren weißen Niederschlag, welcher aus sehr kleinen Stäbchen besteht. Durch starken Zusatz von Salzsäure kann man rechtwinklige Kreuze von $25\ \mu$ erhalten, unter Verminderung der Empfindlichkeit. Die Grenze liegt alsdann bei $5\ \mu g$ Yttrium. Um größere Krystalle zu erhalten, setze man

¹⁾ Haushofer, Sitzungsab. d. bayr. Akad. 1883, 436 Mikrosk. Reakt. S. 149.

Oxalsäure zu heißen Lösungen von Yttriumsalzen in verdünnter Salpetersäure. Es fallen zuerst Stäbchen, später quadratische Täfelchen ($15-70\ \mu$), deren Zahl und GröÙe während des Verdunstens auf Kosten der Stäbchen zunimmt, besonders auffallend in Lösungen von Erbiuimsalzen, wo die Täfelchen zu Anfang sehr unansehnlich sind. Bisweilen zeigen sie achtseitigen Umriss (Kombination mit $\infty P \infty$). Auslöschung parallel den Kanten der quadratischen Täfelchen, Doppelbrechung schwach, positiv.

b. Yttriumoxalat löst sich schwierig in Ammoniumkarbonat, leichter, wenn auch Ammoniak zugefügt wird, und krystallisiert bei dem Verdunsten des Lösungsmittels. Man erreicht denselben Zweck durch Zusatz von Ammoniumkarbonat und Ammoniak zu einer Lösung von Yttrium und Erbium bis zur Wiederauflösung der anfangs niederfallenden Karbonate und schließliches Zufügen eines Körnchens Oxalsäure. Durch wiederholtes gelindes Erwärmen, nötigenfalls mit Zusatz von Wasser und Ammoniumkarbonat kann man die Krystallisation beschleunigen und gröÙere Krystalle erzielen. Die gröÙten Krystalle ($70\ \mu$) entstehen durch freiwillige Verdunstung verdünnter Lösungen. Es sind tetragonale Pyramiden, oft mit $0P$, auch mit $\infty P \infty$. Auf $0P$ stehend erscheinen sie quadratisch, isotrop, auf $\infty P \infty$ liegende Krystalle erscheinen rhombisch, mit einem spitzen Winkel von 58° . Daneben zeigen sich Krystalle mit schief rautenförmigem Umriss, scheinbar monoklin, spitzer Winkel $= 51^\circ$, es sind solche, die auf einer Pyramidenfläche liegen. Auslöschungswinkel $= 0$, Doppelbrechung schwach, positiv. Diese Reaktion ist empfindlich und durch die Krystallisation aus ammoniakalischer Lösung sehr charakteristisch für Yttrium und Erbium. Eine Reaktion zur Unterscheidung des Yttriums von Erbium ist bis jetzt nicht gefunden.

19. Barium.

a. Fällung als Bariumsulfat, $BaSO_4$.¹⁾ Grenze: $0,046\ \mu g$ Barium.

b. Fällung als Bariumfluosilikat, $BaSiF_6$.²⁾ Grenze: $0,09\ \mu g$ Barium.

c. Fällung als Bariumchromat, $BaCrO_4$.³⁾ Grenze: $0,08\ \mu g$ Barium.

¹⁾ Behrens, Mikr. M. S. 27; Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 16.

²⁾ Bořicky, a. a. O. S. 21.

³⁾ Haushofer, a. a. O. S. 17.

d. Fällung als Barium-Antimonyltartrat, $\text{Ba}(\text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$.¹⁾
Grenze: 0,45 μg Barium.

Außerdem sind in Vorschlag gebracht: Fällung mit Ferrocyan-
kalium²⁾, mit Oxalsäure³⁾, mit Weinsäure⁴⁾, mit Ammoniumkarbonat.⁵⁾

a. Bariumsulfat löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure
und krystallisiert unter dem Erkalten in rechteckigen Täfelchen
(5—12 μ) und X-förmigen Krystallskeletten des rhombischen

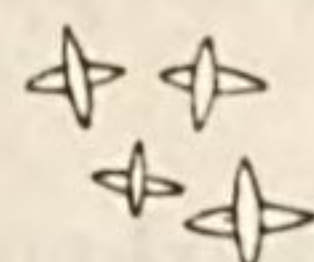


Fig. 23. Barium-
sulfat, aus konz.

Schwefelsäure
krystallisiert.

Vgr. 300.

Systems. Ist die Anwesenheit von Calcium zu vermuten,
so beseitigt man dasselbe vorher durch Auskochen des
amorphen Sulfats mit Wasser; ebenso kann Strontium-
sulfat grossenteils durch wiederholtes Auskochen mit Salz-
säure von 1,12 sp. Gewicht entfernt werden. Man trocknet
hiernach und erwärmt mit konzentrierter Schwefelsäure
bis zu starkem Dampfen, am besten auf einem nicht zu kleinen Deck-
glase. Sollte die Krystallisation auch nach Anhauchen des erkalteten
Präparats nicht eintreten, so muß die Schwefelsäure bis auf einen
kleinen Rest verdampft, und dieser durch Abkühlen und nötigenfalls
Anhauchen nochmals geprüft werden. Ist viel Strontiumsulfat (50%)
zugegen, so ist dieses bestimmend für die Form der Mischkrystalle,
welche sich aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure abscheiden.
Aus Lösungen, welche neben Bariumchlorid viel Ferrichlorid ent-
halten, fällt Schwefelsäure gelbliche, eisenhaltige Krystalle. Die Fällung
kann durch Ferrichlorid und Salzsäure stark verzögert werden, sodaß
sie bisweilen nach zwei Stunden noch nicht beendet ist; dabei können
die gelblich gefärbten Krystalle des eisenhaltigen Bariumsulfats eine
Größe von 50 μ erreichen. Chromichlorid und Aluminiumchlorid
haben ähnlichen Einfluß auf diese Reaktion.

b. Statt der von Bořicky gewählten Kieselfluorwasserstoffsäure
kann Ammoniumfluosilikat als Reagens benutzt werden. Es ist leicht
durch fraktionierte Sublimation zu reinigen und greift in trockenem
Zustande Glas nicht an. Aus schwach sauren Lösungen fällt es das
Barium schnell und vollständig. Die Krystalle des Bariumfluosilikats

¹⁾ Streng, Ber. d. oberhes. Ges. XXIV. 55.

²⁾ Streng, N. Jahrb. f. Min. 1885, I. S. 39.

³⁾ Streng, a. a. O.; Haushofer, a. a. O. S. 19.

⁴⁾ Streng, N. Jahrb. 1886, I. S. 56.

⁵⁾ Haushofer, a. a. O. S. 19.

sind gut ausgebildete Stäbchen ($40 - 70 \mu$), zum Teil mit einer schiefen Endfläche, zum Teil mit einem Doma von 45° . Nach Streng¹⁾ sind sie von einem Rhomboëder abzuleiten. Sie zeigen gerade Auslöschung und schwache positive Doppelbrechung. Salzsäure und Salpetersäure können die Abscheidung von Bariumfluosilikat verhindern; Essigsäure ist ohne schädlichen Einfluß. Aus konzentrierten Lösungen erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Blättchen von der Form der Weidenblätter, zu Kreuzen und Stachelkugeln verwachsen. Man setze dann sogleich einen Tropfen Wasser zu und erwärme bis zu beginnendem Sieden. Schnelles Erwärmen befördert die Ausscheidung und Entwicklung der Krystalle. Sie haben alsdann in Form und Anordnung (am Rande des Tropfens) einige Ähnlichkeit mit Gipskrystallen. — Strontium und Calcium werden durch Ammoniumfluosilikat nicht gefällt.



Fig. 24. Bariumfluosilikat.
Vgr. 60.

c. Haushofer giebt neutrales Kaliumchromat als Reagens auf Barium an. Abgesehen von der Schwierigkeit, mit diesem Reagens gute Krystalle zu erzielen, ist die Reaktion bei Anwendung desselben nicht charakteristisch, weil zugleich mit dem Barium auch Strontium gefällt wird. Man nehme Kaliumbichromat und versetze saure Bariumlösungen mit Natriumacetat, solche über deren Gehalt an freier Säure man im Ungewissen ist, mit Acetat und nicht zu wenig Essigsäure. Unter diesen Umständen wird Bariumchromat in Gestalt kleiner Quadrate und Rechtecke ($8 - 20 \mu$) von hellgelber Farbe abgeschieden. Die Fällung ist nach einer halben Stunde noch nicht beendet. Sie kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden, ohne daß Strontium gefällt wird, wenn Essigsäure in genügender Menge zugesetzt wurde. Soll auch das Strontiumchromat durch Erhitzen gefällt werden, so muß Natriumacetat in großem Übermaß zugesetzt und die Temperatur auf Siedhitze gebracht werden. Calcium wird auch durch neutrales Kaliumchromat nicht gefällt.

d. Wird Kalium-Antimonyltartrat (Brechweinstein) zu heißen neutralen Lösungen von Bariumsalzen gefügt, so erfolgt während des Erkaltes Ausscheidung von dünnen Rauten und sechseitigen Blättchen

¹⁾ Streng, Anl. z. Best. d. Min. S. 77.

der Verbindung $\text{Ba}(\text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Spitzer Winkel der Rauten $= 52^\circ$, der Sechsecke 104° ; Auslöschung in der Richtung der langen Diagonale, Doppelbrechung schwach, negativ. Die Lösungen müssen für diese Reaktion neutral oder mit Essigsäure schwach angesäuert

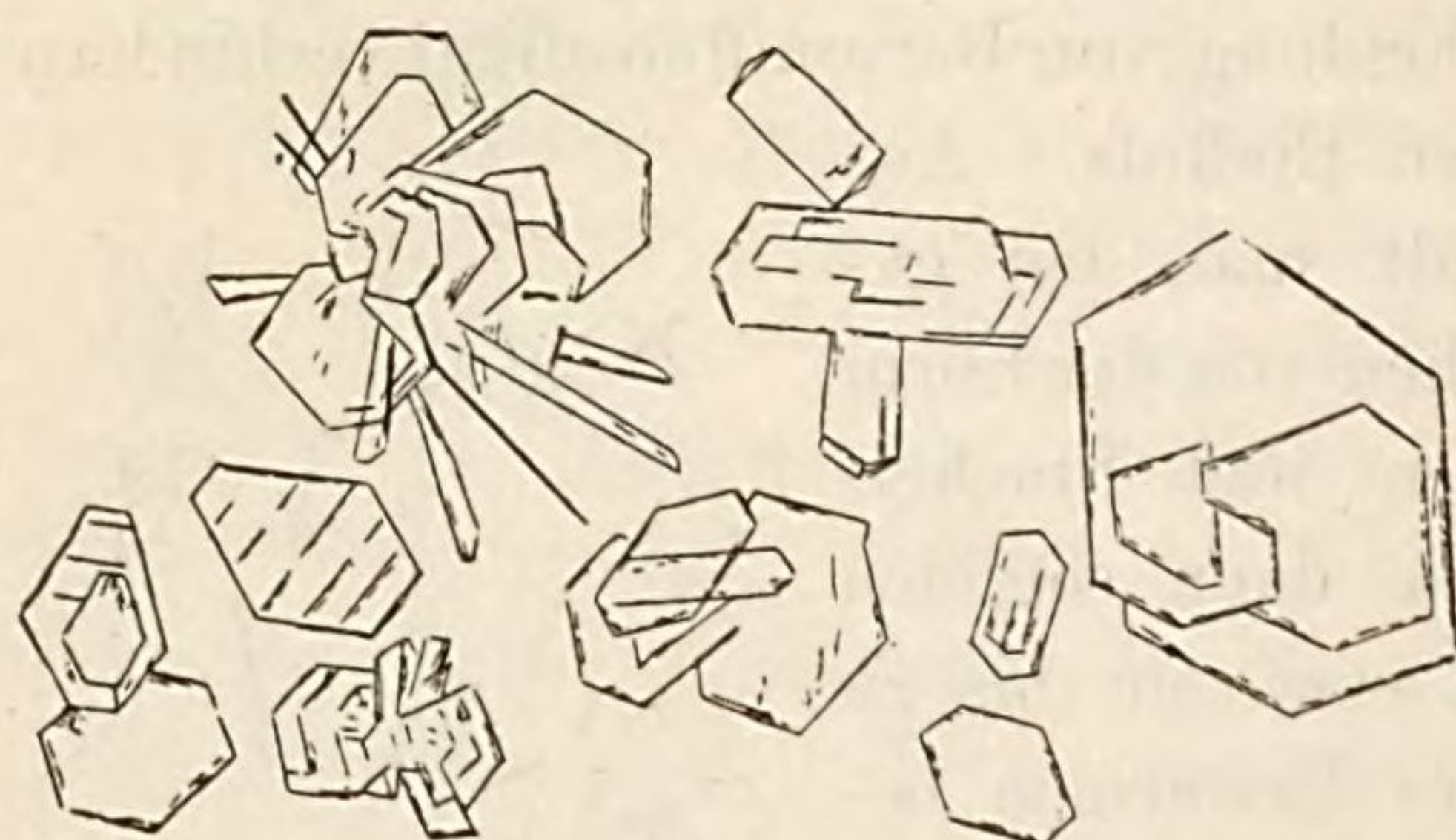


Fig. 25. Barium-Antimonyltartrat. Vgr. 90.

sein, ferner frei von Strontium, da dieses in derselben Weise wie Barium gefällt wird, endlich auch möglichst frei von Calcium, Magnesium und Alkalisalzen, weil man durch die Löslichkeit (1:243) des Reaktionsproduktes und seine Neigung übersättigte

Lösungen zu bilden, genötigt ist, bei geringem Bariumgehalt der Lösung bis nahe zur Trocknis zu verdampfen.

Die Reaktionen mit Kaliumferrocyanid und mit Weinsäure können nicht als charakteristisch und auch nicht als besonders empfindlich gelten. Ist Ammoniumchlorid zugegen, so wird durch Kaliumferrocyanid auch das Calcium gefällt, und zwar aus sehr verdünnten Lösungen, während die Bariumverbindung im Verhältnis 1:38 löslich ist. Weinsäure schlägt aus gemischten Lösungen das Barium mit dem Strontium nieder, und zwar in solcher Weise, daß die Krystallisation beider Tartrate gestört erscheint.

Oxalsäure kann, nach vorhergegangenen Zusatz von Salpetersäure zu annähernder Scheidung des Bariums von Strontium und Calcium benutzt werden. Sie fällt zuerst das Calcium, danach das Strontium; Bariumoxalat scheidet sich erst nach weit getriebenem Eindampfen oder nach Zusatz eines Acetats ab, in Gestalt langgestreckter Rauten und Stäbchen von 20—30 μ . Borsäure verzögert die Fällung durch Oxalsäure und läßt gekrümmte und geknickte Fäden entstehen; Aluminiumchlorid und Ferrichlorid verzögern ebenfalls und veranlassen die Entstehung von großen Büscheln (300 μ) gewellter und gekräuselter Haare. Diese Erscheinung ist sehr auffallend, vor allem mit Ferrichlorid (43, c), sie wird durch Anwesenheit von Strontium und Calcium kaum beeinflusst.

Ammoniumkarbonat fällt aus Lösungen, die nur Barium enthalten, recht charakteristische Sternchen (40 μ); in Gegenwart von

Strontium, Calcium und Magnesium verliert das Reagens seine Brauchbarkeit, es fällt alsdann nichts sagende Kügelchen ($20\ \mu$).

Krystalle von Bariumnitrat kommen öfter bei mikrochemischen Untersuchungen zum Vorschein. Es sind scharf begrenzte klare und farblose Oktaëder, die wohl mit Krystallen von Caesiumalaun verwechselt werden könnten. Sie sind schwer löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Wasser.

20. Strontium.

a. Fällung als Strontiumsulfat, SrSO_4 ¹⁾. Grenze: $0,2\ \mu\text{g}$ Strontium.

b. Fällung als Strontiumchromat, SrCrO_4 . Grenze: $0,8\ \mu\text{g}$ Strontium.

c. Fällung als Strontiumtartrat, $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ Grenze: $0,4\ \mu\text{g}$ Strontium.

d. Fällung als Strontiumkarbonat, SrCO_3 ³⁾ Grenze: $0,4\ \mu\text{g}$ Strontium.

Ferner sind vorgeschlagen: Fällung mit Brechweinstein⁴⁾ und mit Oxalsäure⁵⁾.

a. Aus einer Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure krystallisiert Strontiumsulfat in Rauten und kreuzförmigen Krystallanfängen, die viermal so groß sind als die entsprechenden Krystallgebilde des Bariumsulfats. Diese Reaktion ist für Strontium von größerem Wert als für Barium, weil aus einem Gemenge gleicher Gewichtsteile von beiden Sulfaten ausschließlich Krystalle von der Form des Strontium-



Fig. 26.

Strontiumsulfat.
Vgr. 200.

sulfats erhalten werden. Calciumsulfat kommt viel später und in ganz abweichender Form zur Krystallisation. In salzsauren Lösungen hat Ferrichlorid ähnliche Wirkung auf die Fällung mit Schwefelsäure wie bei Barium (19, a). Reine Salzsäure ist fast ohne Wirkung auf Bariumsulfat, von Strontiumsulfat löst sie in der Wärme erhebliche Mengen. Die Lösung ist von Zersetzung begleitet; hat man viel Salzsäure angewendet, so kann bei dem Erkalten die Krystallisation

¹⁾ Behrens, Mikr. M. S. 26. Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 121.

²⁾ Haushofer, a. a. O. S. 85.

³⁾ Haushofer, a. a. O. S. 123.

⁴⁾ Streng, Ber. d. oberhes. Ges. XXIV, S. 55.

⁵⁾ Streng, N. Jahrb. f. Min. 1885, I, S. 38.

des Strontiumsulfats ausbleiben, wird dann eine Spur Schwefelsäure zugefügt, so scheiden sich Krystalle aus, welche getreu die verschiedenen Abänderungen von Cölestinkrystallen wiedergeben. Nach wiederholtem Ausziehen mit heißer Salzsäure bleibt ein Rückstand, welcher neben Bariumsulfat nur noch wenig Strontiumsulfat enthält (vgl. 83 in T. II.)

b. In Lösungen von Strontiumsalzen bringt Kaliumchromat nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor. Der Niederschlag entsteht auch mit Kaliumbichromat, wenn Natriumacetat in genügender Menge zugegen ist. Freie Essigsäure kann die Fällung um mehrere Stunden verzögern, aber nicht auf die Dauer verhindern. Bei langsamer Abscheidung entstehen dicke Prismen und Hanteln ($20\ \mu$ lang, $8\text{--}12\ \mu$ dick), bei schneller Abscheidung lichtgelbe, stark brechende Kugeln ($20\text{--}30\ \mu$), die unter günstigen Verhältnissen zu facettierten Sphäroiden von $100\ \mu$ auswachsen. In sauren Lösungen kann die Fällung durch Erwärmen in hohem Grade beschleunigt werden; sie beginnt alsdann nach einer Minute. Am schnellsten erhält man die charakteristischen Kugeln des Strontiumchromats durch lokale Übersättigung. Nachdem der größte Teil des Bariumchromats sich aus der sauren Lösung abgeschieden hat (19, c), wird eine klare Stelle des Tropfens mit einem in Ammoniakflüssigkeit getauchten Platindraht berührt. Ein geringfügiger amorpher Niederschlag löst sich nach kurzer Zeit, und in seiner Nähe bilden sich alsbald die gelben Kugeln, welche, in Abwesenheit von Zink mit Bestimmtheit auf Strontium weisen.

c. Brechweinstein reagiert auf Strontium in derselben Weise, wie auf Barium, nur ist die Reaktion etwas weniger empfindlich.

Mit neutralen Alkalitartraten (Seignettesalz) erhält man eine Reaktion von größerer Empfindlichkeit, welche durch freie Essigsäure wenig beeinträchtigt wird. Ist Barium zugegen, so entsteht statt der schönen rhombischen Krystalle des Strontiumtartrats ein unansehnlicher pulveriger Niederschlag. Man kann sich in diesem Fall durch vorhergehende Fällung des Bariums als Fluosilikat (19, b) helfen. Eine andere Schwierigkeit erwächst aus der Isomorphie der Tartrate von Strontium und Calcium. Es entstehen zahlreiche Mischkrystalle, die bei weiterer Prüfung mit Schwefelsäure schlechte Resultate geben. Durch Magnesiumacetat läßt sich die Krystallisation des Calciumtartrats (21, b) verzögern und abändern, während die Krystallisation des Strontiumtartrats nicht beeinflusst wird. Borsäure und lösliche

Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen machen die Reaktion unbrauchbar.

d. Natriumbikarbonat fällt aus Lösungen von Strontiumsalzen radial faserige und zugleich konzentrisch schalige Kugeln ($25\ \mu$). Sie zeigen scharfe Polarisationskreuze und besitzen so starke Doppelbrechung, daß in größeren Kugeln zwischen gekreuzten Nicols auch farbige Ringe bis zur dritten Ordnung sichtbar werden. Aus heißen Lösungen fallen kurze Nadeln ($8\text{--}12\ \mu$). Mit Ammoniumkarbonat hat Haushofer auch Garben und fächerförmige Aggregate erhalten. Werden Lösungen, welche neben Strontium auch Barium, Calcium oder Magnesium enthalten, mit Natriumbikarbonat gefällt, so herrscht die Form des Strontiumkarbonats meistens vor, doch ist von Anwendung des Natriumbikarbonats bei der Untersuchung gemischter Lösungen, die wenig Strontium enthalten, abzuraten.

e. Oxalsäure bringt auch in Lösungen von Strontiumnitrat die ziemlich viel freie Salpetersäure enthalten, einen krystallinischen Niederschlag hervor. Die klaren farblosen und scharf ausgebildeten Krystalle haben gewöhnlich das Aussehen von Oktaëdern ($20\text{--}40\ \mu$); ist viel freie Salpetersäure zugegen, ebenso in Gegenwart von Ferri-Chromi- oder Aluminiumsalzen, entstehen prismatische tetragonale Krystalle der Kombination ∞ P. P. — Calciumoxalat liefert unter denselben Umständen weit kleinere Krystalle ($12\text{--}20\ \mu$) von oktaëdrischem Habitus. — Eigentümliche Veränderungen werden durch Stannichlorid zuwege gebracht, zumal wenn außerdem freie Salzsäure zugegen ist. Aus gemengten Lösungen fällt Oxalsäure unter diesen Umständen zuerst Strontiumoxalat, in großen Krystallen ($60\text{--}100\ \mu$) von oktaëdrischem Habitus, welche schwache Doppelbrechung zeigen und ein wenig Zinn enthalten. Wahrscheinlich ein Oxalostannat, entsprechend den von Péchard in Cpt. Rend. CXVI beschriebenen Oxalotitanaten. Ist viel freie Säure und Stannichlorid zugegen, so werden die Krystalle angefressen und verschwinden nach einiger Zeit. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Barium sind die Krystalle mit kurzen Stacheln besetzt. Das Bariumoxalat kommt nach dem Strontiumoxalat zum Vorschein, in Gestalt von Kreuzen und sechsstrahligen Sternen ($40\text{--}120\ \mu$). Zuletzt erscheinen kleine Quadrate und rundliche Körner ($10\text{--}25\ \mu$) von Calciumoxalat.



Fig. 27. Strontiumoxalat. Vgr. 130.

Man kann diese Krystallbildungen beliebig nach einander hervorrufen, durch Zufügen kleiner Quantitäten von Magnesiumkarbonat. Die Grenzwerte sind: für Sr. 0,8 μg ; für Ba 0,5 μg ; für Ca 0,05 μg .

21. Calcium.

- a. Fällung als Sulfat, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 0,04 μg Calcium.
 - b. Fällung als Tartrat, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Grenze: 0,03 μg Calcium.
 - c. Fällung als Kalium-Calciumferrocyanid, $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,015 μg Calcium.
 - d. Fällung als Oxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.³⁾ Grenze: 0,06 μg Calcium.
- Von Bořicky⁴⁾ ist das Calciumfluosilikat, von Haushofer⁵⁾ das Calciumkarbonat in Vorschlag gebracht worden.

a. Die Fällung des Calciums mittelst Schwefelsäure oder mit Natriumsulfat ist für die Untersuchung von Mineralien und Gesteinen allgemein gebräuchlich geworden. Sie läßt in der That an Empfindlichkeit, Deutlichkeit und Zuverlässigkeit wenig zu wünschen übrig.

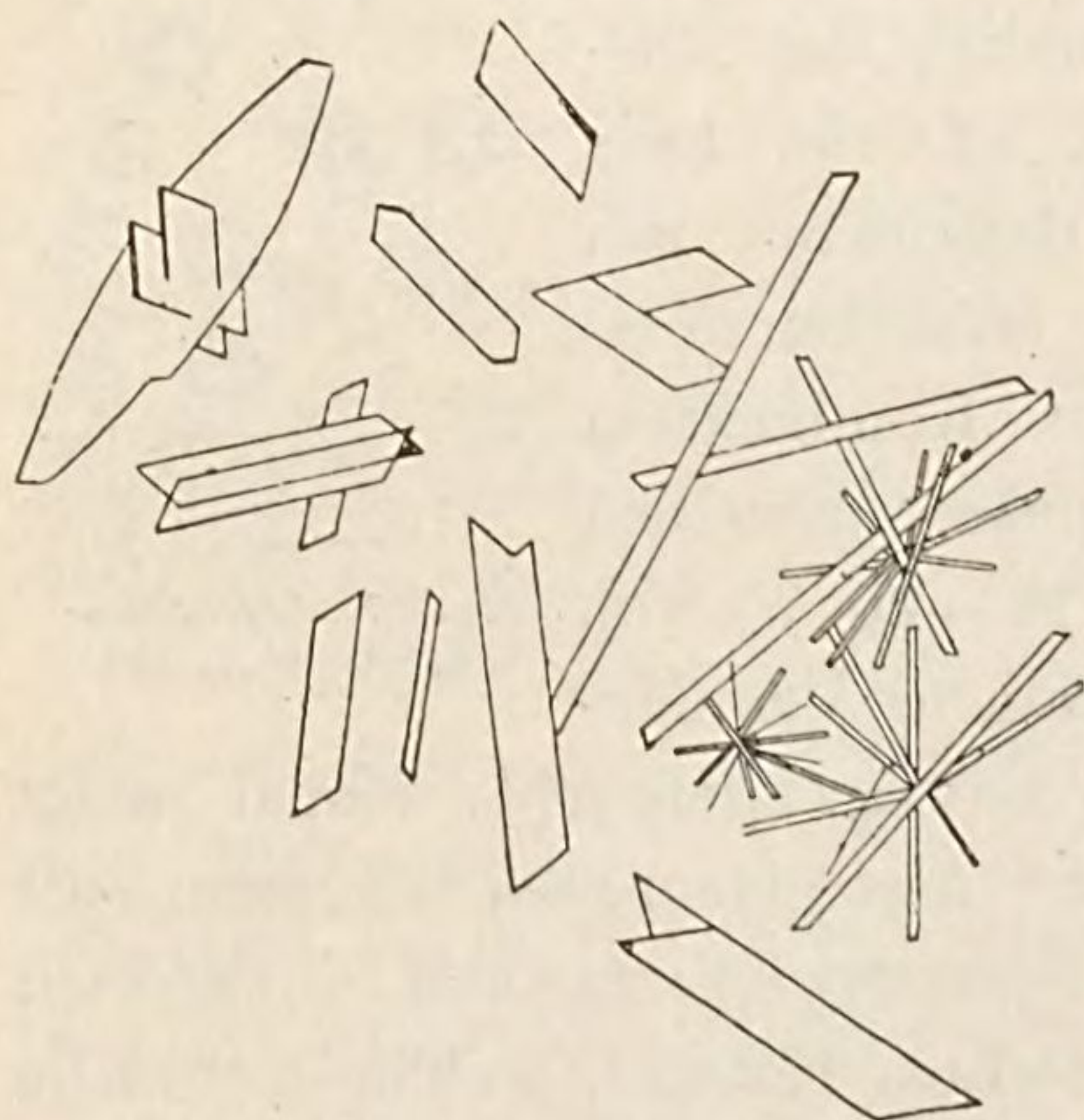


Fig. 28. Calciumsulfat. Vgr. 200.

Aus Lösungen in heißer konzentrierter Schwefelsäure krystallisiert bei dem Erkalten wasserfreies Calciumsulfat in kurzen rhombischen Prismen. Sie kommen bisweilen nebenher bei der Prüfung auf Barium und Strontium zum Vorschein. Zusatz von löslichen Sulfaten oder von kleinen Quantitäten von Schwefelsäure zu Lösungen von Calciumsalzen führt stets die Krystallisation von wasserhaltigem Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, herbei. Aus neutralen und aus schwach angesäuerten

Lösungen krystallisiert es in dünnen monoklinen Prismen (15—90 μ), deren schiefe Endflächen ($65^\circ 36'$) durch eine Hemipyramide gebildet

¹⁾ Behrens, Mikr. M., S. 21.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 85.

³⁾ Streng, N. Jahrbuch. 1885, I. S. 38.

⁴⁾ Bořicky, a. a. O. S. 20.

⁵⁾ Haushofer, a. a. O. S. 38.

werden. Einzelne Krystalle zeigen einen spitzen Winkel von 53° , der Begrenzung durch die zweite Hemipyramide ($52^\circ 29'$) entsprechend. Zwillinge mit einspringendem Winkel der Hemipyramide von 130° , mit den Schwalbenschwanzzwillingen von Gips übereinstimmend, sind so häufig, daß sie als charakteristisch für Calciumsulfat gelten können; minder häufig sind x-förmige Zwillinge, durch Verwachsung zweier Krystalle nach dem Klinopinakoïd entstanden, mit eingeschaltetem Gipsblättchen dreifarbig. Einfache Krystalle zeigen in der Richtung der längsten Diagonale schwache negative Doppelbrechung; der Auslöschungswinkel (mit ∞ P) beträgt 53° , er kann durch veränderte Lage der Krystalle bis 43° herabgedrückt werden. — Starke Säuren vermindern die Empfindlichkeit der Reaktion und veranlassen die Bildung von Büscheln und Fächern dünner spitzer Nadeln. Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat stellt die normale Krystallbildung her. Die Chloride der trivalenten Metalle wirken stark verzögernd und lassen verkrüppelte Krystalle entstehen, kleine Rechtecke und rundliche Körner ($10\text{—}15\ \mu$), die kaum von Strontiumsulfat zu unterscheiden sind. In diesem Fall kann durch Aufkochen der stark verdünnten Lösung mit einem kleinen Zusatz von Ammoniumacetat und nachheriges Konzentrieren Abhilfe geschafft werden. Überhaupt gelingt die Abscheidung von Calciumsulfat am besten, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daß sie einiges Erhitzen und Konzentrieren gestatten; die Krystallbildung geht dann in recht charakteristischer Weise vom Rande der Probetropfen aus. Große Mengen von Alkalisalzen sind bei diesem Verfahren hinderlich; man darf aus diesem Grunde die Prüfung auf Calcium nicht zu lange hinausschieben. Im Notfall versuche man, das Konzentrieren von stark verdünnten und verunreinigten Lösungen zu umgehen, indem man die Probe mit einer Schale oder einer kleinen Glasglocke bedeckt, die mit starkem Alkohol befeuchtet ist. — Borsäure beeinträchtigt die Krystallisation

¹⁾ Bei der optischen Untersuchung sehr dünner Gipskrystalle ist Einschaltung eines Gipsblättchens, welches zwischen gekreuzten Nicols Weiss I. Ordn. zeigt, sehr nützlich. Man legt es auf das Okular und hat dann bei parallelen Nicols ein rotvioletttes Feld, in welchem sehr schwach polarisierende Krystalle blaue Additions- und gelbe Subtraktionsfarbe zeigen. Die Zwischenstellung, in welcher der Krystall und das Feld gleiche Farbe haben, entspricht der Auslöschungsrichtung. Mit Rot erst. Ordn. und gekreuzten Nicols hat man für Addition Blau bis Grün, für Subtraktion Gelb bis Weiß, mit weniger Empfindlichkeit.

von Calciumsulfat in derselben Weise wie Aluminiumchlorid; in diesem Fall bleibt nur Fällung als Oxalat oder als Karbonat übrig.

b. Starke Säuren müssen durch Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat unschädlich gemacht, neutrale Lösungen müssen mit wenig Essigsäure angesäuert werden. Seignettesalz reagiert langsamer auf Calcium als Schwefelsäure, infolge hiervon können konzentrierte

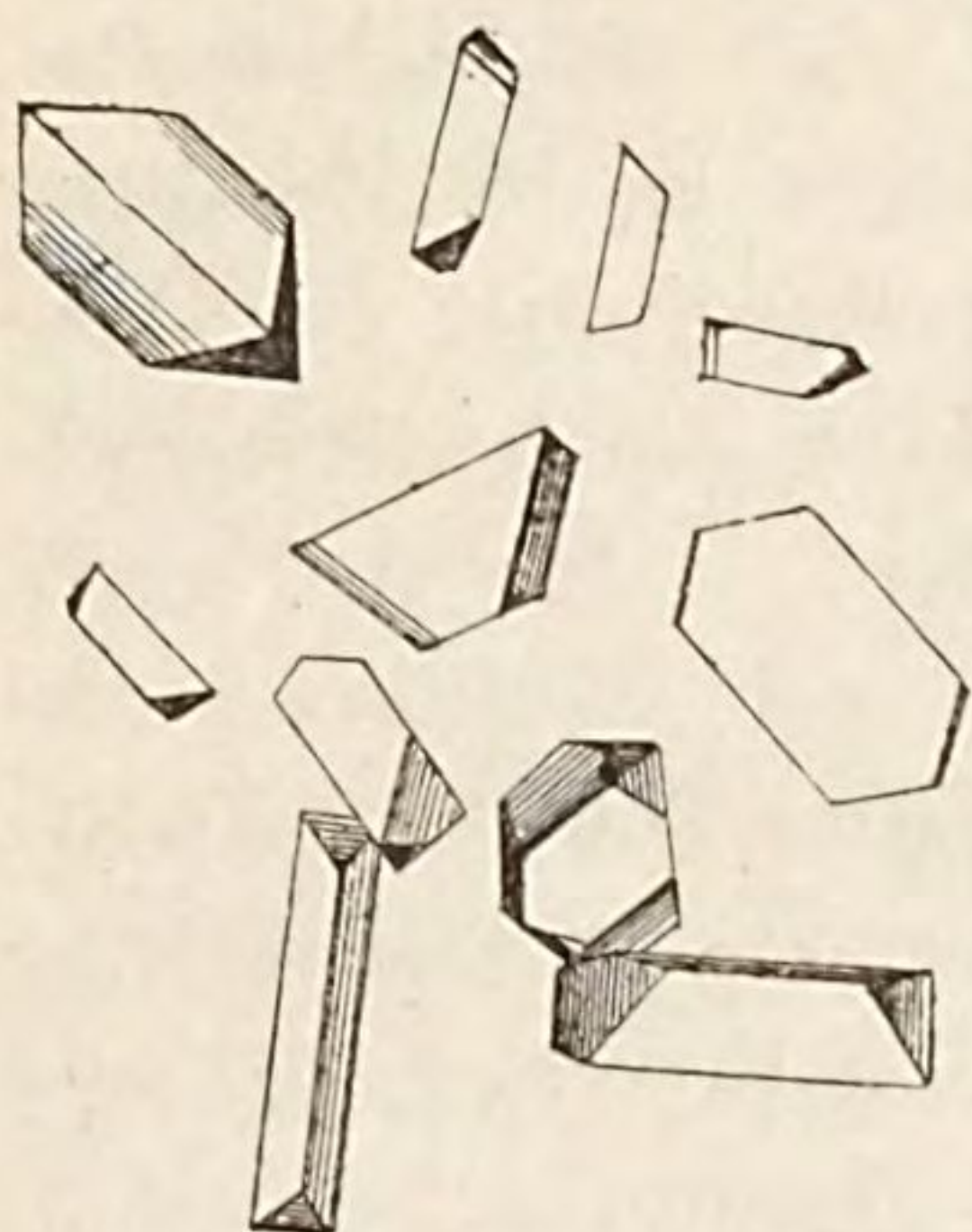


Fig. 29. Calciumtartrat.
Vgr. 120.

Lösungen sehr gut ausgebildete Krystalle von Calciumtartrat liefern. Bei stark verdünnten Lösungen muß man einige Zeit warten bis sich Krystalle zeigen; die Krystallbildung kann alsdann durch Erwärmen und Zusatz von ein wenig Alkohol zu der warmen Probe beschleunigt werden. Gewöhnlich erscheinen die Krystalle in der Nähe des Reagens und wachsen langsam zu beträchtlicher Größe ($80\ \mu$), mit besonders scharfen Kanten und Ecken. Es sind rhombische Prismen mit Doma, bei schneller Krystallisation gestreckte Sechsecke (115°), auch Dreiecke und Trapeze ($57^\circ 30'$), in der Richtung der größten Länge optisch positiv. Ausnahmsweise kann durch stärkere Entwicklung des Doma oktaëdrischer Habitus entstehen. Durch verdünnte Schwefelsäure werden die Krystalle des Calciumtartrats schnell gelöst, unter Bildung von weit kleineren Gipskrystallen. Umgekehrt lösen sich Gipskrystalle allmählich in einer Lösung von Seignettesalz, zumal wenn ein wenig freie Essigsäure zugegen ist, und es scheiden sich dicke Prismen von Calciumtartrat ab, so daß jede der beiden Reaktionen zur Kontrolle der anderen dienen kann. — Leider wird der Wert dieser schönen Reaktion durch mehrere ungünstige Umstände herabgesetzt. Zuerst kommt die Isomorphie der Tartrate von Strontium und Calcium in Betracht. Die Bildung von Mischkrystallen kann durch Zusatz von Magnesiumacetat erschwert werden, welches die Krystallisation des Calciumtartrats verzögert und die Krystalle desselben dünner, mehr stabförmig macht. Sodann der nachteilige Einfluß von Bariumsalzen, von Borsäure und von Chloriden der trivalenten Metalle. Ist Barium zugegen, so entsteht ein pulveriger Niederschlag anstatt gut ausgebildeter Krystalle. Borsäure hat ähnliche Wirkung: es tritt eine feinkörnige Trübung auf, als ob eine saure Lösung von Ammoniummolybdat abgedampft würde. Ganz

ähnlicher Art ist die Wirkung löslicher Aluminium- und Ferriverbindungen.

c. Ein geringer Zusatz von Kaliumferrocyanid bringt in Lösungen von Calciumsalzen keine sichtbare Wirkung hervor. Durch ein Übermaß des Reagens werden kleine quadratische Täfelchen ($20-25\ \mu$) eines Doppelsalzes gefällt. Bei gleichzeitiger Anwendung von Ammoniumchlorid erfolgt diese Reaktion noch in außerordentlich verdünnten Lösungen. In Lösungen von Strontiumsalzen erfolgt keine Fällung, in Lösungen von Bariumsalzen bewirkt Kaliumferrocyanid, im Übermaß zugesetzt, die Bildung von blafsgelben Rhomboëdern, jedoch nur dann, wenn die Lösungen ziemlich konzentriert sind (BaCl_2 1:38).

d. Calciumoxalat fällt bei Zusatz von Oxalsäure zu neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen in krystallinischen Körnchen von $4-6\ \mu$ nieder. Aus Lösungen, die freie Salpetersäure enthalten, können bei genügender Verdünnung Krystalle von $12-20\ \mu$ gefällt werden, die als quadratische Pyramiden oder als kurze Rauten erscheinen, erstere isotrop, letztere ziemlich stark doppelbrechend. Borsäure und die Chloride von Aluminium und Eisen sind ohne Einfluß auf diese Reaktion.

e. Natriumkarbonat fällt aus Lösungen von Calciumsalzen einen körnigen Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch wird. Mit Natriumbikarbonat und mit Ammoniumkarbonat entsteht in verdünnten Lösungen kein amorpher Niederschlag, die Lösungen können mehrere Minuten lang klar bleiben und lassen bei gelindem Erwärmen kleine Rhomboëder ($6-10\ \mu$) fallen, die bis $25\ \mu$ wachsen können. Auch die kleinsten Kryställchen sind vollkommen ausgebildet. Aluminium, Chrom, Eisen und Borsäure sind ohne Einfluß auf diese Reaktion, dagegen wird sie durch Magnesium, Strontium und Barium unbrauchbar gemacht. Sie erleidet eine eigentümliche Abänderung, wenn Natriumkarbonat in großem Übermaß als Fällungsmittel angewendet wird. Zuerst erfolgt Fällung von amorphem Karbonat. Nach etwa zwei Minuten bemerkt man eine Klärung in der trüben Masse und ein wenig später kurze dicke Prismen mit schiefen Endflächen ($20-60\ \mu$), die auf den ersten Blick mit Gipskrystallen verwechselt werden könnten. Spitzer Winkel der verschobenen Rauten $= 48^\circ$, Auslöschungswinkel 8° , Doppelbrechung



Fig. 30.
Gaylussit.
Vgr. 130.

schwach, positiv. Nach Bourgeois kommen diese Krystalle in Form und Zusammensetzung mit Gaylüssit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$) überein. Auch diese Reaktion wird durch Strontium und Barium gestört.

Calciumfluosilikat, von Bořicky in Vorschlag gebracht, gehört zu den leicht löslichen Salzen, überdies giebt es meistens unscharfe, wenig charakteristische Krystalle.

22. Blei.

- a. Fällung als Chlorid, PbCl_2 .¹⁾ Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Blei.
 - b. Fällung als Jodid, PbJ_2 .²⁾ Grenze: $0,2 \mu\text{g}$ Blei.
 - c. Fällung als Sulfat, PbSO_4 .³⁾ Grenze: $0,04 \mu\text{g}$ Blei.
 - d. Fällung als Karbonat, PbCO_3 . Grenze: $0,06 \mu\text{g}$ Blei.
 - e. Fällung als Tripelnitrat, $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$. Grenze: $0,03 \mu\text{g}$ Blei.
- Von Haushofer sind noch vorgeschlagen: Fällung als Oxalat⁴⁾ und als Chromat.⁵⁾

a. Das Chlorid kommt oft beiläufig während der Ausführung mikrochemischer Untersuchungen zum Vorschein. In Wasser löst es sich im Verhältnis 1:135, durch Salpetersäure wird die Löslichkeit vergrößert. Man hat hierauf Bedacht zu nehmen, wenn die Fällung mit Salzsäure bewerkstelligt wird. Es ist alsdann ratsam, abzudampfen

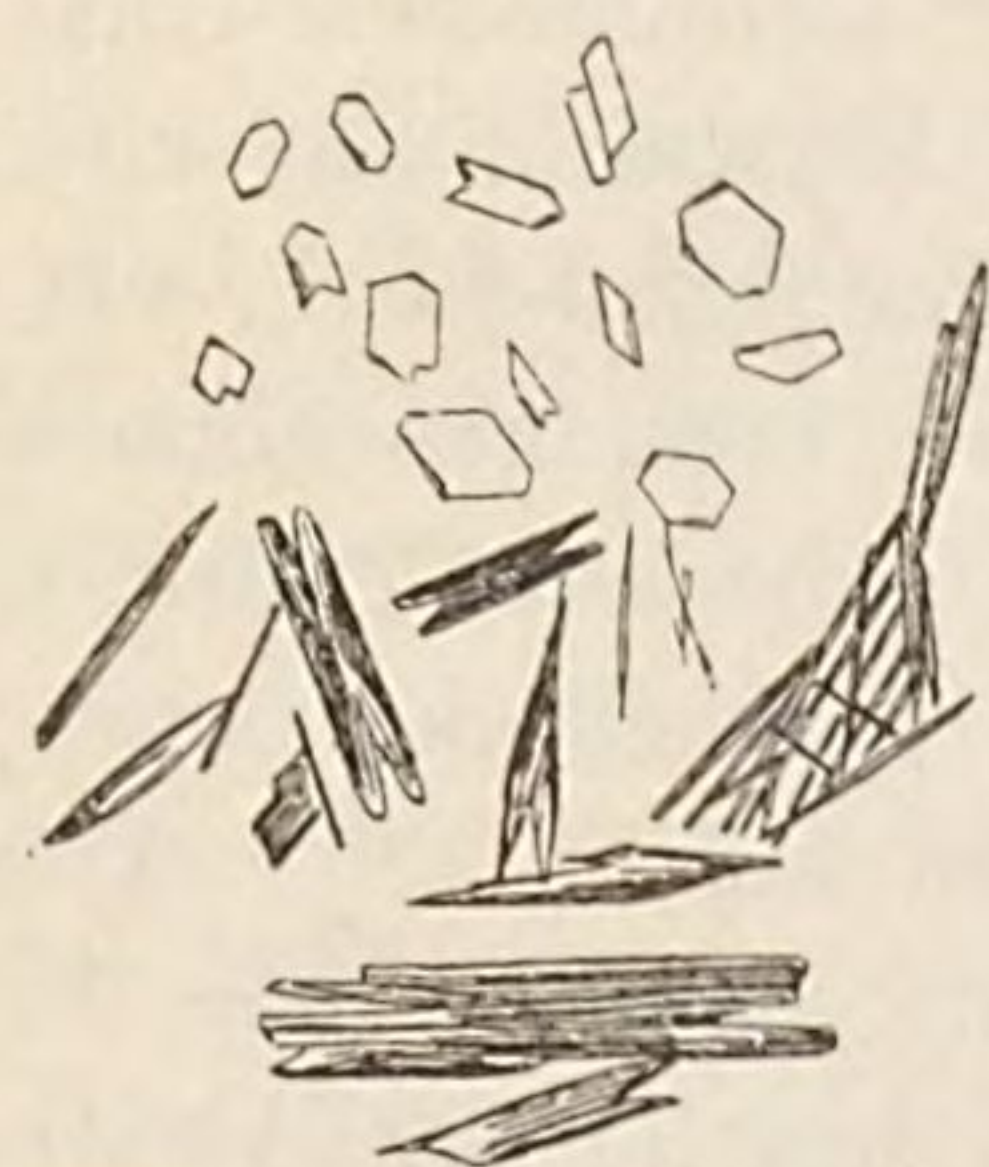


Fig. 31. Bleichlorid.
Vgr. 60.

und aus heißem Wasser umzukrystallisieren. Aus einer Lösung in Wasser erhält man gewöhnlich dünne Prismen des rhombischen Systems, ($100\text{--}150 \mu$), zu Bündeln und Gittern verwachsen, aus Lösungen in Salzsäure dünne, stark polarisierende Rauten ($30\text{--}50 \mu$) mit einem spitzen Winkel von 59° . Auslöschungswinkel der Prismen = 0 , Doppelbrechung positiv. Sind andere Chloride zugegen, so können Doppelsalze von abweichender Form entstehen; mit

Kaliumchlorid Bündel von fadenförmigen Krystallen, mit Ammoniumchlorid ein leichtlösliches Doppelsalz, mit den Chloriden von Zinn, Antimon und Wismut unlösliche amorphe

¹⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 34.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 28.

³⁾ Haushofer, a. a. O. S. 26.

⁴⁾ Haushofer, a. a. O. S. 29.

⁵⁾ Haushofer, a. a. O. S. 28.

Verbindungen, aus denen verdünnte Salzsäure nur einen Teil des Bleies auszieht.

b. Kaliumjodid fällt sechsseitige zitrongelbe Täfelchen ($20\ \mu$), die in reflektiertem Licht lebhaften Perlmutterglanz und Farbenspiel zeigen. Ein Übermaß des Fällungsmittels ist zu vermeiden, weil es die Bildung eines farblosen leicht löslichen Doppeljodids veranlassen kann. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst Bleijodid sich im Verhältnis $1:230$, von heißem Wasser wird es in reichlicher Menge gelöst und krystallisiert unter dem Erkalten in großen glitzernden Schuppen, sechsseitigen Plättchen und Prismen mit schiefen Endflächen (55°), die gerade Auslöschung und negative Doppelbrechung zeigen. Alle diese Gebilde erweisen sich als dichroitisch; sie sind wahrscheinlich nicht hexagonal, sondern rhombisch, isomorph mit dem Chlorid. Heiße Salzsäure löst Bleijodid in großer Menge; während des Erkaltes krystallisiert ein Teil des Jodids in unveränderter Gestalt, der größte Teil ist zersetzt. Aus sauren Lösungen, die neben Bleijodid Jodide von Antimon und Wismut enthalten, fällt Wasser ein orangerotes bis mennigrotes Pulver, welches Jodverbindungen von Blei, Antimon und Wismut enthält. Heißes Wasser entzieht demselben Bleijodid, welches durch Konzentrieren und Abkühlen zur Krystallisation gebracht werden kann.

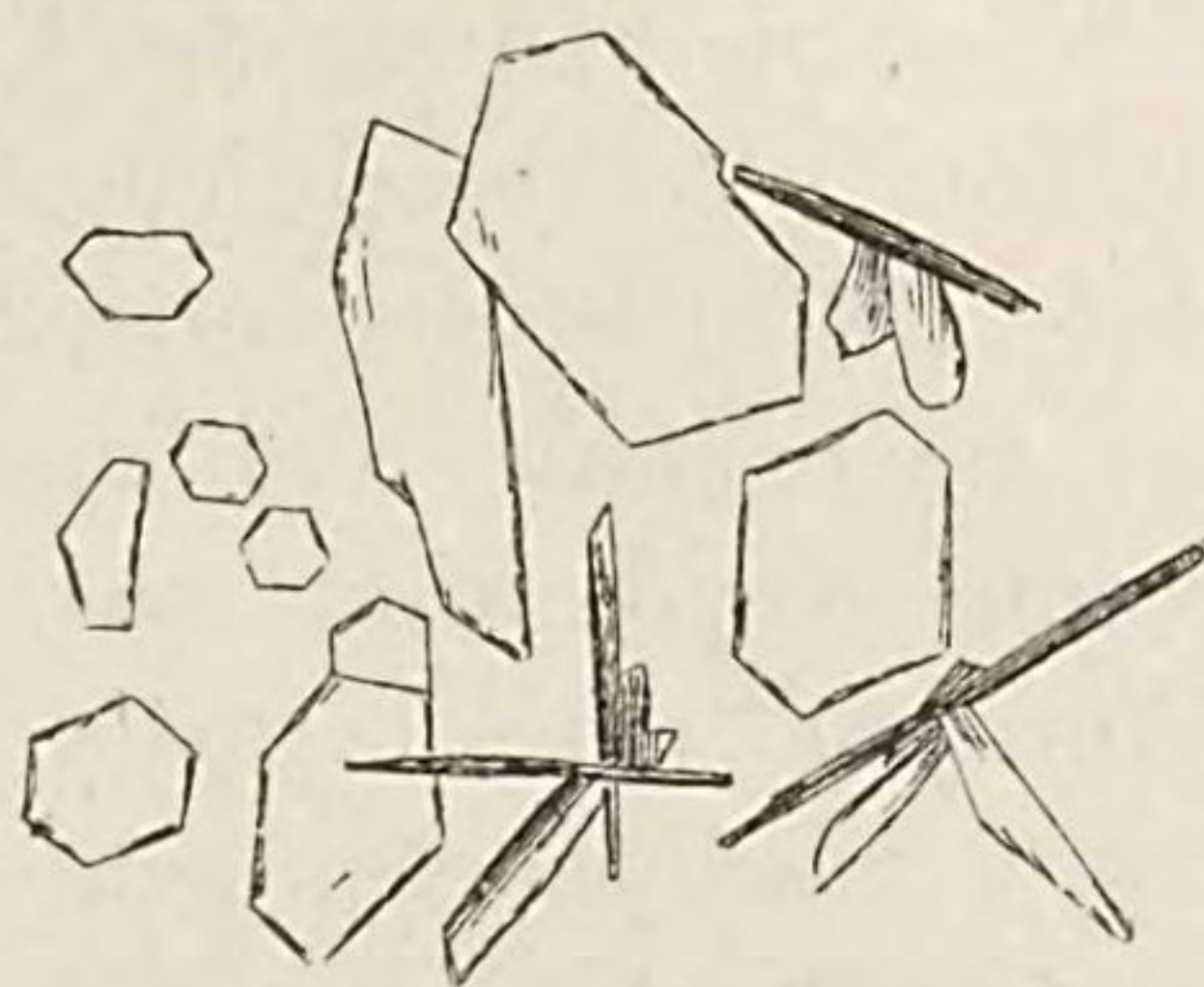


Fig. 32. Bleijodid. Vgr. 90.

c. Fällung mit Schwefelsäure und mit Sulfaten der Alkalimetalle liefert ein schweres weißes Pulver. Bleisulfat, welches durch Behandlung unlöslicher Sulfide mit konzentrierter Salpetersäure entstanden ist, hat ein grobkörniges krystallinisches Aussehen. Nach Haushofer kann man es im Exsiccator aus einer Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure krystallisieren lassen. Einfacher und schneller fördernd ist es, mit Salpetersäure oder Salzsäure zu erwärmen. Es löst sich leicht unter zeitweiliger Zersetzung und kann teilweise durch Abkühlen, vollständig durch langsames Abdampfen zum Krystallisieren gebracht werden. Die Krystalle sind Rauten und sechsseitige Täfelchen ($6-10\ \mu$) isomorph mit Bariumsulfat. Von den Sulfaten des Barium und Strontium ist Bleisulfat leicht mit Hilfe von starker



Fig. 33. Bleisulfat.
Vgr. 300.

Kali- oder Natronlauge zu trennen. Aus der alkalischen Lösung wird das Blei durch Natriumbikarbonat als Karbonat gefällt.

d. Bleikarbonat bildet Nadelchen und sehr charakteristische gegabelte und verästelte Stäbchen ($12\text{--}20\ \mu$). Mit Natriumbikarbonat erfolgt die Fällung sogleich, mit Ammoniumkarbonat nach ungefähr zwei Minuten.

e. Die Fällung des Kupfers mit Kaliumnitrit, welche unter 23, a ausführlicher beschrieben werden soll, kann so abgeändert werden, daß sie zu einer vortrefflichen Reaktion auf Blei wird. Setzt man zu einer stark verdünnten nahezu neutralen Lösung von Blei ein wenig Kupfernitrat oder Kupferacetat, ferner Natriumacetat, Essigsäure und ein Übermaß von Kaliumnitrit, so werden alsbald die in 23, a beschriebenen schwarzen Würfel zum Vorschein kommen. Die Empfindlichkeit der Reaktion bleibt unter diesen Umständen ein wenig hinter der des Karbonats zurück. Fügt man schließlich ein Körnchen Caesiumchlorid zu, so wird die Reaktion mit Schwefelsäure überboten, wird Thalliumnitrat zugefügt, so kann das Tripelnitrit der Fällung durch Schwefelwasserstoff den Vorrang streitig machen. Im letzteren Fall geht das Maß der Krystalle auf $3\ \mu$ herunter, gleichwohl sind dieselben an ihrer dunkelbraunen Farbe und ihrer scharfen Würfel-form leicht zu erkennen.

Bleioxalat fällt auf Zusatz von Oxalsäure zu kalten Lösungen von Bleisalzen in Gestalt krystallinischer Körner und kleiner Kreuze ($20\text{--}30\ \mu$), aus heißen Lösungen in Gestalt rechtwinkliger Stäbchen ($40\text{--}60\ \mu$). Der Grenzwert dieser selten angewendeten Reaktion ist $0,2\ \mu\text{g}$ Blei.

Bleichromat wird durch Kaliumbichromat aus neutralen Lösungen von Bleisalzen als gelbes Pulver gefällt, welches in durchgehendem



Fig. 34. Bleichromat.
Vgr. 60.

Licht schwarz erscheint. Bourgeois hat gezeigt, daß Bleichromat in gelben durchsichtigen Rauten und Prismen ($40\text{--}90\ \mu$) krystallisiert, wenn es aus heißen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen gefällt wird (Grenzwert: $0,08\text{--}0,15\ \mu\text{g}$ Blei). Hat man eine nicht zu kleine Quantität des pulverigen Niederschlages zur Verfügung, so kann man denselben durch

Zusatz eines Körnchens Ätzkali in orangefarbene Krystalle von basischem Chromat verwandeln. Beide Reaktionen sind von mehr Bedeutung

für Chrom als für Blei. S. unter Chrom, 44, b und unter Ferrochrom in T. II. 121, b.

Schließlich ist noch das Bleinitrat zu erwähnen, dessen grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Oktaëdern man bei der Untersuchung von Erzen und Legierungen oft begegnet. Bleinitrat ist ebenso wie Bariumnitrat viel weniger löslich in verdünnter Salpetersäure als in Wasser. In vielen Fällen ist es thunlich, durch Zusatz von Salpetersäure zu der warmen Lösung einen grossen Teil des Bleies unter dieser Form abzuscheiden, und damit die weitere Untersuchung der von den Krystallen abgezogenen Lösung wesentlich zu erleichtern.

23. Kupfer.

a. Fällung als Kalium-Cupri-Bleinitrit, $K_2CuPb(NO_2)_6$. Grenze: 0,03 μg Kupfer.

b. Fällung als Cuprammoniumferrocyanid, $(N_2H_6Cu)_2Fe(CN)_6 + H_2O$.¹⁾ Grenze: 0,1 μg Kupfer.

c. Fällung als Cupri-Mercurisulfocyanat, $Cu(CNS)_2.Hg(CNS)_2 + H_2O$. Grenze: 0,1 μg Kupfer.

d. Fällung als Cuprojodid, Cu_2J_2 . Grenze: 0,05 μg Kupfer.

a. Der Probetropfen wird mit ein wenig Natriumacetat und einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, mit Essigsäure angesäuert, zuletzt wird ein Körnchen Bleiacetat zugefügt. Ein beträchtliches Übermafs von Kaliumnitrit ist wesentliches Erfordernis, und da überdies das Endprodukt der Reaktion nicht unlöslich ist, mufs mit möglichst konzentrierten Lösungen gearbeitet werden: Um die oben angegebene Empfindlichkeit zu erreichen, wurde der Probetropfen verdampft und der Rückstand in der Lösung von Kaliumnitrit oder in der Essigsäure gelöst. Von dem zugesetzten Bleiacetat sieht man eine gelbe Trübung ausgehen, kurz darnach zeigt sich ein feiner Staub und nach ungefähr einer Minute schwarze Würfel (10—25 μ) eines Tripelnitrits, dessen Analyse die Formel $K_2CuPb(NO_2)_6$ ergeben hat, dem Tripelnitrit des



Fig. 35. Tripelnitrit von Kupfer, Blei und Kalium. Vgr. 60.

¹⁾ Haushofer, Sitzungsber. d. bayr. Akad. 1885, 412.

Nickels (12, a) entsprechend. Sehr dünne Plättchen dieser Verbindung lassen das Licht mit dunkler Orangefarbe durch, etwas dickere erscheinen braun, die Farbe ist indessen von solcher Intensität, daß Kryställchen von $3\ \mu$ Dicke bereits schwarz aussehen. Bei genügendem Zusatz von Kaliumnitrit kann die schwarze Verbindung durch Erwärmen in der Mutterlauge gelöst und durch langsames Abkühlen zu graphitähnlich glänzenden Würfeln von $70\ \mu$ umkrystallisiert werden. Dieselben werden durch Ammoniak entfärbt, durch Essigsäure wird die Farbe wieder hervorgerufen, zuerst bräunlich orange, später schwarz. Das Blei kann durch Barium und Strontium ersetzt werden, die Reaktion verläuft damit langsamer und liefert kleinere Krystalle. Ferner ist zu erwähnen, daß Mercurosalze analoge schwerlösliche Tripelnitrite geben, deren Würfel farblos sind und beträchtlich kleiner als die der entsprechenden Cupriverbindungen. — Erhält man nach dem oben beschriebenen Verfahren keine Krystalle, so kann dies in ungenügendem Zusatz von Essigsäure und Kaliumnitrit seinen Grund haben, oder in zu großer Verdünnung der kupferhaltigen Lösung. Im letzteren Fall setze man nach dem Bleiacetat ein Körnchen Caesiumchlorid oder Thalliumnitrat zu. Mit Caesiumchlorid steigt die Empfindlichkeit auf das Dreifache, die Gröfse der Krystalle geht auf die Hälfte zurück; durch Thalliumnitrat wird die Grenze der Reaktion weit unter $0,01\ \mu\text{g}$ Kupfer verlegt, gleichzeitig nimmt die Gröfse der Krystalle bis zu $3\ \mu$ ab.

b. Man löse die Probe in einem ansehnlichen Übermafs von Ammoniak und setze ein Körnchen Kaliumferrocyanid zu. Während der Verdunstung des Ammoniaks scheiden sich blaßgelbe Dendriten von Cuprammoniumferrocyanid aus, die allmählich eine rötliche Färbung annehmen. Gut ausgebildete Rauten und Quadrate sind selten, gewöhnlich erscheinen gefiederte Gebilde. Indessen können auch diese zu einer schönen und charakteristischen Reaktion benutzt werden, indem man, wenn sie aufhören zu wachsen, ein wenig Essigsäure zusetzt. Sie färben sich alsdann, unter Beibehaltung der gefiederten Formen, intensiv blutrot.

c. Als Fällungsmittel dient eine konzentrierte Lösung von Ammonium-Mercurisulfocyanat (11, b). Die Krystalle des Cupri-Mercurisulfocyanats sind gelblichgrün, spiefsig und um die Hälfte länger, als die der analogen Kobaltverbindung. Ist neben dem Kupfer Kobalt zugegen, so erscheinen die blauen Krystalle der Kobaltverbindung zuerst. Die

Reaktion gelingt am besten in Lösungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten. Sie ist charakteristisch, aber etwas träge und nicht für stark verdünnte Lösungen geeignet. Sie wird in merkwürdiger Weise abgeändert, wenn wenig Kupfer neben viel Zink in Lösung ist. Alsdann scheiden sich schwarze Sphäroide und unregelmäßige Klumpen ab, die nichts mit Cupri-Mercurisulfocyanat und mit Zink-Mercurisulfocyanat gemein haben. Ist nur eine Spur von Kupfer zugegen, so kommen die Formen des Zink-Mercurisulfocyanats zum Vorschein, aber mit einer eigentümlichen schokoladebraunen Färbung, die höchst charakteristisch für Kupfer ist. Dieselben Erscheinungen treten auch in Lösungen auf, die Cadmium und sehr wenig Kupfer enthalten, jedoch in weniger auffallender Weise. Ist neben Zink und Kupfer ein wenig Kobalt zugegen, so zeigen die Mischkrystalle eine braunviolette Färbung, die gleichfalls sehr auffällig und charakteristisch ist. Wahrscheinlich wird dem großen Übermaß der wasserfreien Verbindung $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$ eine kleine Menge der analogen Cupriverbindung als isomorphes Anhydrid einverleibt, welches in isoliertem Zustande nicht dargestellt ist. — Mit dieser Abänderung ist die Reaktion durch Empfindlichkeit und Vielseitigkeit sehr wertvoll; an Empfindlichkeit kann sie alsdann der Reaktion 23, a gleich gestellt werden.

d. Recht empfindlich, aber wegen feinkörniger Beschaffenheit des Niederschlages nicht gut wahrzunehmen. Konzentrierte Lösungen können durch Kaliumjodid gefällt werden, unter Abscheidung von Jod; verdünnte Lösungen erfordern Zusatz von Natriumsulfit und Schwefelsäure. Das Cuprojodid tritt als ein krystallinisches weißes Pulver auf, das in Ammoniak leicht löslich ist, aber bei dem Verdunsten dieses Lösungsmittels keine Neigung zeigt, grössere gut begrenzte Krystalle zu bilden.

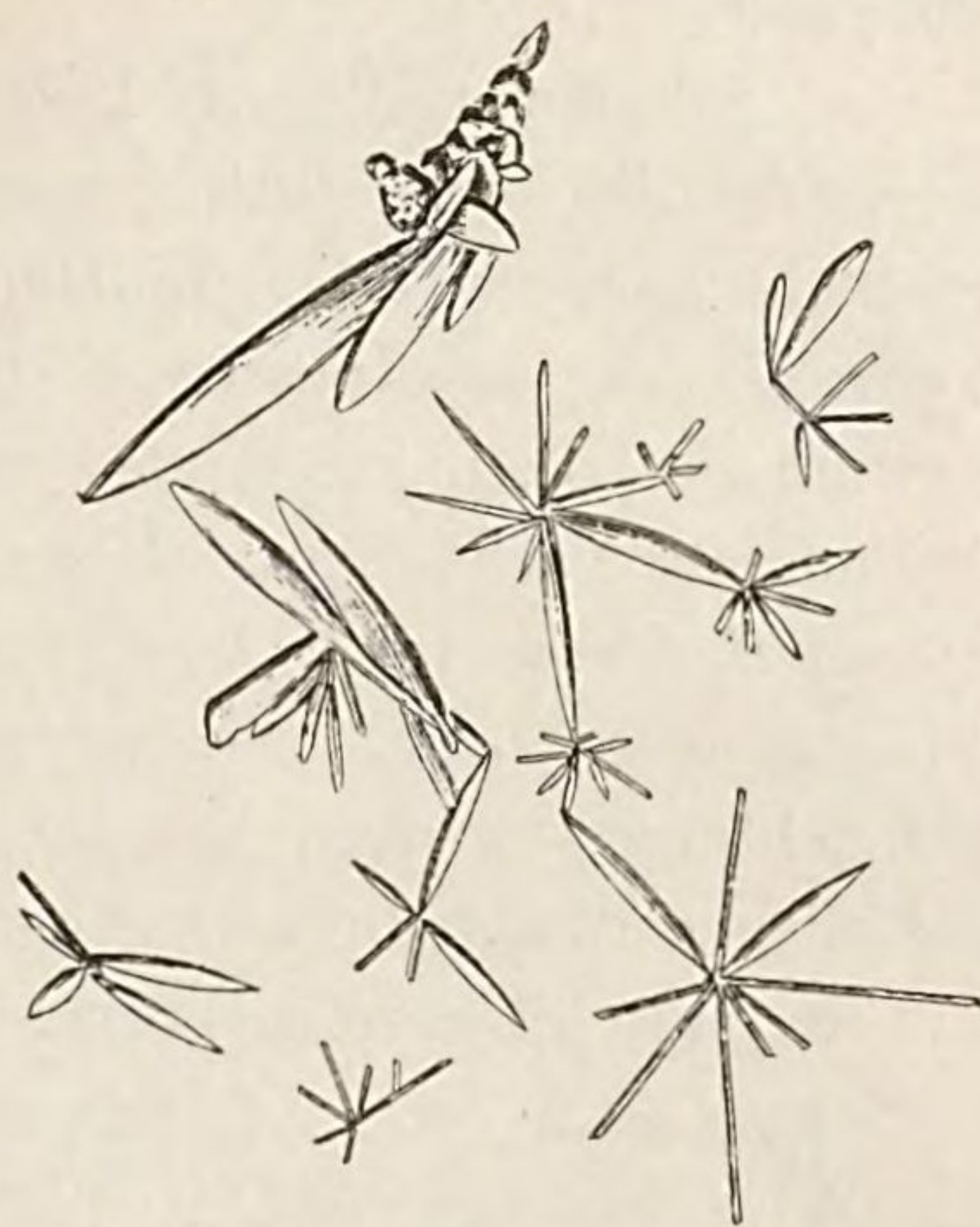


Fig. 36. Cupri-Mercurisulfocyanat.
Fig. 60.

24, 25. Quecksilber.**24. Mercuroverbindungen.**

a. Fällung als Mercurochlorid, Hg_2Cl_2 .¹⁾ Grenze: 0,25 μg Quecksilber.

b. Fällung als Mercurochromat, Hg_2CrO_4 . Grenze: 0,5 μg Quecksilber.

a. Salzsäure fällt aus Lösungen von Mercuronitrat feine Nadeln, Gipskrystallen aus stark angesäuerter Lösung gleichend. Sie zerbröckeln kurz nach dem Entstehen zu Körnchen, die erst bei 600facher Vergrößerung quadratischen Querschnitt erkennen lassen. In stark verdünnten Lösungen kann man der Reaktion durch Zusatz von Ammoniak nachhelfen. Übrigens ist in den meisten Fällen die Schwarzfärbung durch Ammoniak zur Erkennung von Mercuroverbindungen ausreichend. Sie ist mit schwachen Objektiven und starker Beleuchtung von oben her auch an kleinen Körnern, die mit anderen unlöslichen Verbindungen gemengt sind, deutlich wahrzunehmen.

b. Kaliumbichromat bringt in Lösungen von Mercuronitrat einen feuerroten pulverigen Niederschlag hervor.



Fig. 27. Mercurochromat. Vgr. 130.

Wird Kaliumbichromat in kleiner Menge einer heißen Lösung zugesetzt, welche freie Salpetersäure enthält, so bilden sich rote Kreuze von 10 — 25 μ ; mit einem Übermaß des Fällungsmittels entstehen weit größere rhombische Krystalle, vielfach eingeschnitten und gelappt, von gelber bis orangeroter Farbe. Sie enthalten ziemlich viel Kalium.

25. Mercuriverbindungen.

a. Fällung als Mercurijodid, HgJ_2 .²⁾ Grenze: 0,075 μg Quecksilber.

b. Fällung als Mercurochlorid, Hg_2Cl_2 . Grenze: 0,05 μg Quecksilber.

c. Fällung als Kobalt-Mercurisulfocyanat, $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$. Grenze: 0,04 μg Quecksilber.

¹⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 34.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 112.

a. Kaliumjodid fällt aus Lösungen von Mercurisalzen hochrotes Mercurijodid, in heißem Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur im Übermaß des Fällungsmittels ohne Färbung der Flüssigkeit löslich. Aus der Lösung in heißem Wasser krystallisieren rubinrote quadratische Täfelchen und spitze Pyramiden von quadratischem Querschnitt ($40\text{--}60\ \mu$). Kleine Krystalle erscheinen in durchgehendem Licht schwarz. Fällung aus konzentrierten Lösungen liefert bisweilen dünne gelbe Nadeln ($100\text{--}150\ \mu$) und Krystallgerippe des monoklinen Systems, die nach einiger Zeit, oft schon nach einigen Minuten rot werden. Aus der Lösung in Kaliumjodid kann Mercurijodid durch Cuprisulfat gefällt werden. Die rote Farbe leidet hierbei keinen Schaden, es sei denn, daß ein sehr großes Übermaß von Kaliumjodid angewendet wurde.

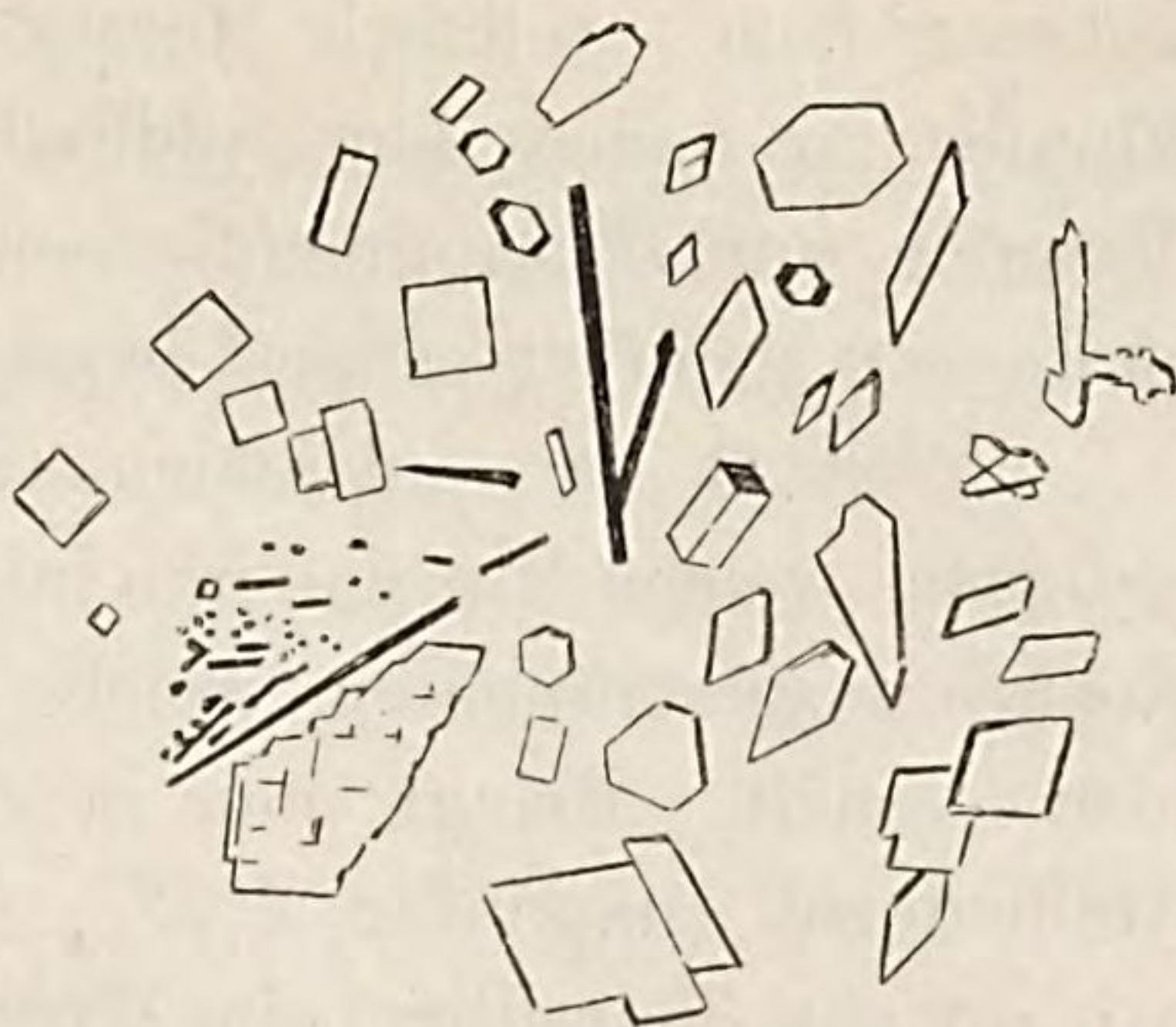


Fig. 38. Mercurijodid. Vgr. 130.

b. Stannochlorid reagiert auf Lösungen von Mercurisalzen mit großer Empfindlichkeit, ist aber dennoch für mikrochemische Anwendung weniger zu empfehlen, weil der Niederschlag von Mercurochlorid außerordentlich feinkörnig ausfällt (24, a).

c. Eine sehr empfehlenswerte Reaktion auf Mercurisalze läßt sich durch Umkehrung der unter 11, b beschriebenen Reaktion auf Kobalt gewinnen. Wenn dem Probetropfen ein Übermaß von Ammoniumsulfocyanat und ein Körnchen Kobaltacetat zugesetzt wird, so entstehen die unter 11, b beschriebenen blauen Krystalle von Kobalto-Mercurisulfocyanat. Enthielt der Probetropfen Zink, so fallen die Krystalle lichtblau aus. Zusatz von Zinkacetat ist von Nutzen für stark verdünnte Lösungen. Ein Übermaß der Reagentien schadet wenig. Wismut und Blei dürfen nicht zugegen sein. Diese Reaktion läßt an Empfindlichkeit und Eleganz wenig zu wünschen übrig.

26. Gold.

a. Fällung mit Zinnlösung. Grenze: $2\ \mu\text{g}$ Gold.

b. Fällung als Thallochloraurat, $\text{TlAuCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $6\ \mu\text{g}$ Gold. Außerdem kann das Verhalten von Goldlösungen gegen Ammoniumsulfocyanat zum Nachweis von Gold benutzt werden.

a. Der feinkörnige rote Niederschlag, welcher in Goldlösungen durch eine Mischung von Stanno- und Stannichlorid hervorgebracht wird, eignet sich recht gut für mikroskopische Wahrnehmung, weit besser als der blaue Niederschlag, welchen Oxalsäure und als der schwarzblaue, welchen Mercuronitrat hervorbringt. Man setze die Zinnlösung neben den goldhaltigen Tropfen und bringe die beiden Tropfen zum Zusammenfließen. Es tritt dann an der Berührungsstelle ein ziemlich scharf begrenzter roter Streifen auf.

b. Statt der mißlichen Krystallisation des zerfließlichen Goldchlorids, welche Haushofer¹⁾ in Vorschlag gebracht hat, ist die schöne Reaktion zu empfehlen, welche man in Goldlösungen mittelst Thallionitrat erhält. Bringt man in eine nicht allzu verdünnte Lösung von Goldchlorid (ungefähr 0,1 % Gold) ein Körnchen Thallionitrat, so wächst aus demselben ein Bart von zitrongelben Nadeln hervor, die

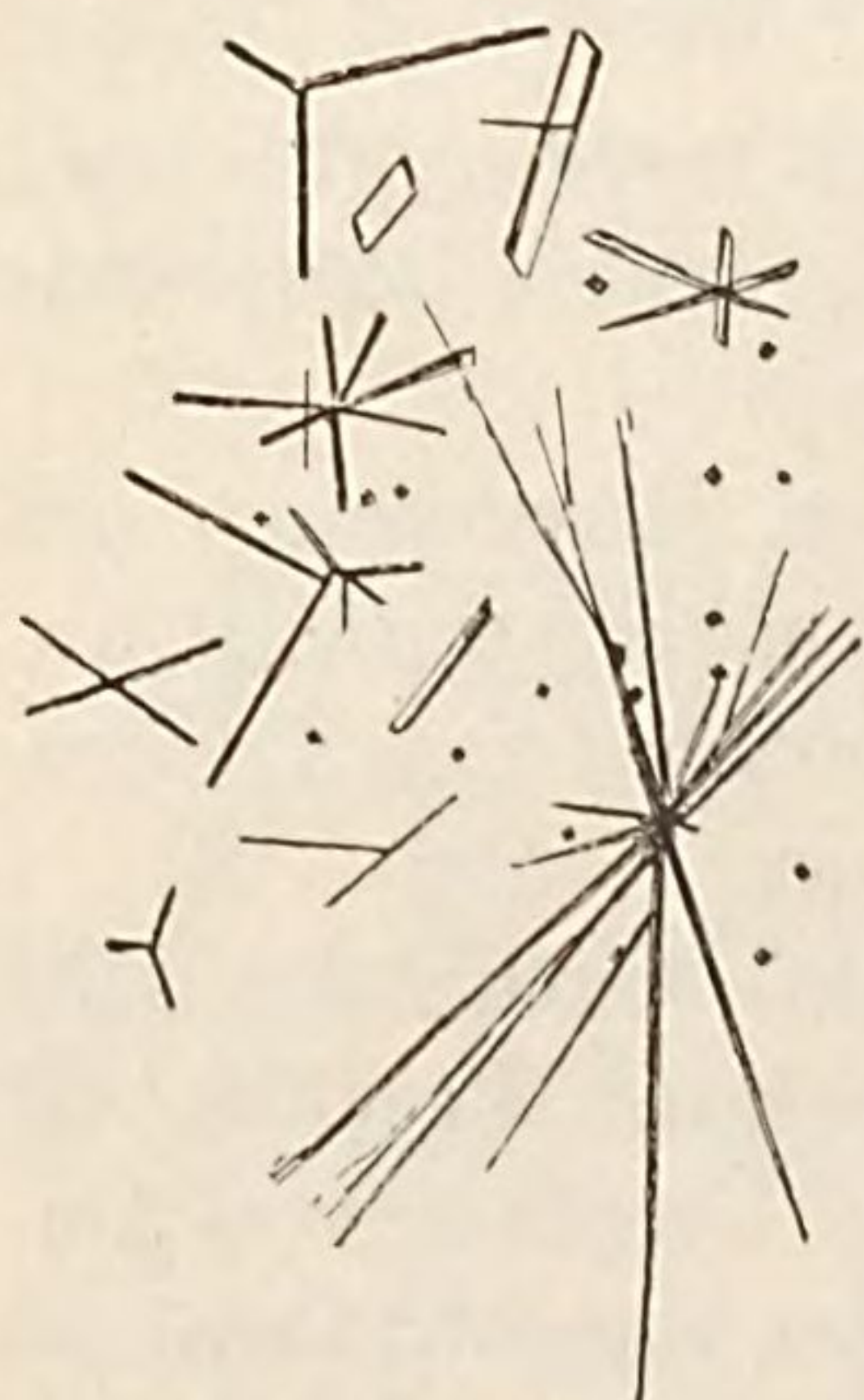


Fig. 39. Thallochloroaurat.
Vgr. 20.

mehr als 100 μ lang werden können. Sie haben starke positive Doppelbrechung und einen Auslöschungswinkel von 28° . Die Affinität zwischen Thallium und Gold ist so groß, daß Thallochlorid sich in einer schwach sauren Lösung von Goldchlorid unter Bildung der beschriebenen Verbindung löst. Sehr schnell geschieht dies bei erhöhter Temperatur, doch tritt hierbei leicht Abscheidung von metallischem Gold ein, und es entstehen statt der langen gelben Borsten hexagonale blaßgraue Tafeln und Rosetten von Thallchlorid. Diese Bemerkung ist auch zu beachten, wenn verdünnte Lösungen nach dem Zusatz von Thallionitrat konzentriert werden müssen. Geschah das Abdampfen mit der nötigen Vorsicht, so treten die gelben Borsten und Stäbchen des Chloroaurats während des Erkaltens am Rande des Tropfens auf und wachsen schnell nach der Mitte zu. Beiläufig mag noch erwähnt werden, daß in Lösungen von Mercurichlorid auf Zusatz von Thalliumnitrat farblose Nadeln derselben Form und Größe entstehen.

c. Auch gegen Ammoniumsulfocyanat zeigt Gold ein ähnliches Verhalten wie Quecksilber. Ein kleiner Zusatz von Ammonium-

¹⁾ Mikrosk. Reakt. S. 50.

sulfocyanat bringt einen pulverigen durchscheinenden roten Niederschlag hervor. In einem Uebermafs des Fällungsmittels gestaltet derselbe sich zu blafsroten wolligen Rosetten um, die sich in Ammoniak und sehr leicht in einer warmen Lösung von Ammoniumsulfocyanat auflösen. Die farblose Lösung fällt Zink- und Kobaltsalze in derselben Weise wie eine Lösung von Ammonium-Mercurisulfocyanat. Die entstehenden Krystalle sind kleiner; Zink-Aurisulfocyanat hochgelb, Kobalto-Aurisulfocyanat dunkelblaugrün, Mischkrystalle der beiden Verbindungen seegrün, die Formen denen der entsprechenden Mercuriverbindungen auferordentlich ähnlich. Lösungen von Nickelsalzen werden nicht gefällt, in Übereinstimmung mit ihrem Verhalten gegen Ammonium-Mercurisulfocyanat.

27., 28. Platin.

27. Platinchlorid.

a. Fällung als Cupridiammonium-Chloroplatininit, $N_2CuH_4(NH_4)_2 \cdot PtCl_4$. Grenze: 0,06 μg Platin.

a. Der Lösung von Platinchlorid oder Chloroplatininit wird ein wenig Cupriacetat und eine reichliche Menge Ammoniumchlorid zugesetzt. Übersättigung mit Ammoniak bewirkt dann die Bildung des Cupridiammonium-Chloroplatinits (Salz von Millon und Commaille). Dasselbe krystallisiert in lebhaft violett gefärbten Nadeln. In Lösungen, welche 0,1% Kaliumchloroplatininit enthalten, erfolgt die Krystallbildung sogleich, und die Nadeln erreichen eine Länge von 200 μ , bei Lösungen, die 0,01% des Chloroplatinits enthalten, dauert es einige Minuten, bis sich kurze Nadeln von erkennbarer Farbe gebildet haben. Von Palladiumverbindungen erhält man keine derartige Reaktion. Für Lösungen mittlerer Konzentration ist der Zusatz von Cuprisalz und Ammoniumchlorid überflüssig. Es genügt, mit Ammoniak zu übersättigen, um charakteristische grüne Nadeln von Platinodiammonium-Chloroplatininit (Magnus'sches Salz, $N_2PtH_4(NH_4)_2 \cdot PtCl_4$) zu erhalten.

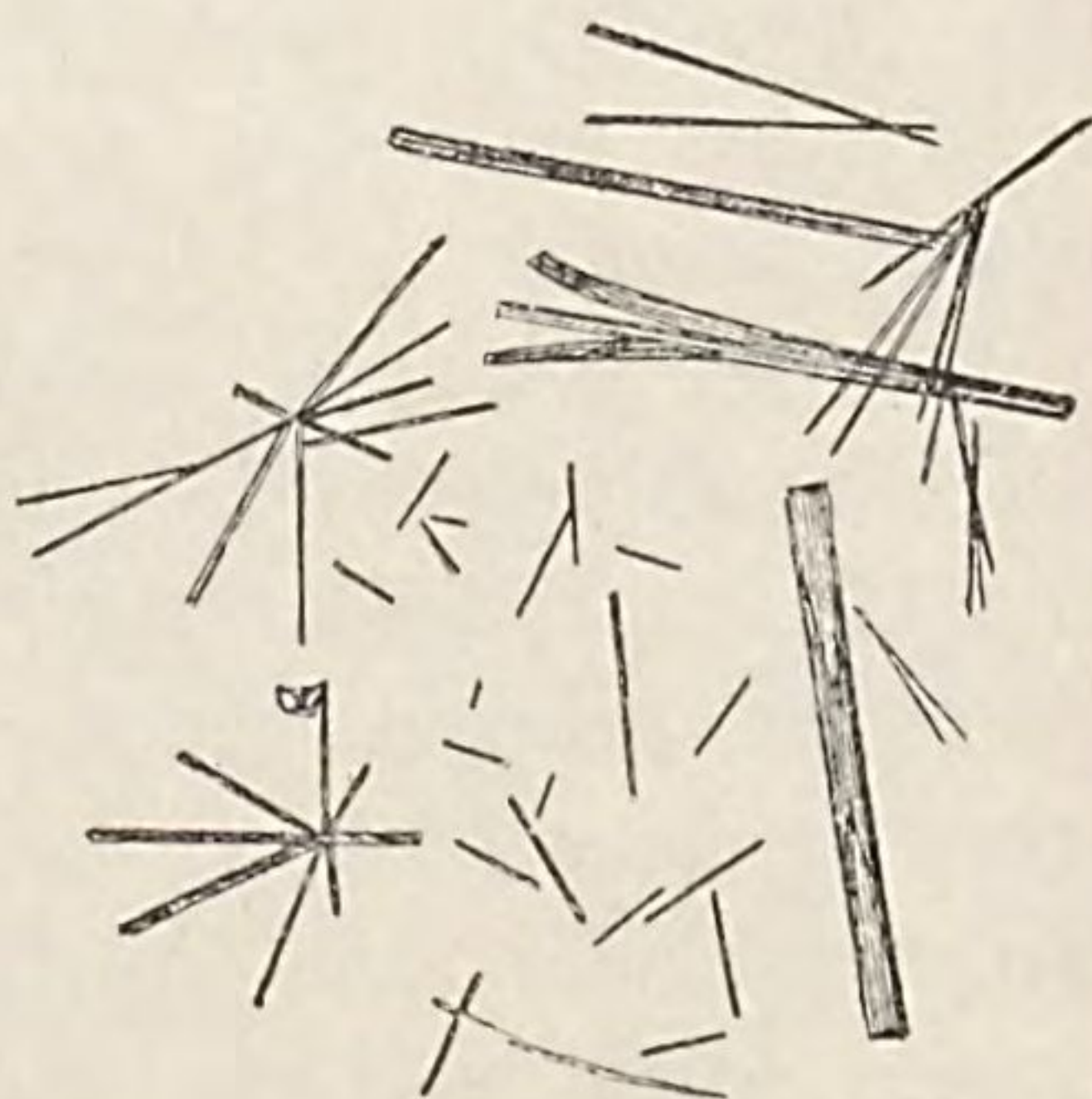


Fig. 40. Cupridiammonium-Chloroplatininit. Vgr. 90.

28. Platinichlorid.

a. Fällung als Kaliumchloroplatinat K_2PtCl_6 .¹⁾ Grenze: 0,6 μg Platin.

b. Fällung als Rubidiumchloroplatinat, Rb_2PtCl_6 . Grenze: 0,2 μg Platin.

c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6 . Grenze: 0,004 μg Platin.

a. Kaliumchlorid bewirkt in Lösungen von Platintetrachlorid die Bildung von schönen zitrongelben Oktaëdern (10 μ , aus sehr verdünnten Lösungen bis 70 μ). Vergleiche im übrigen 1, a. In verdünnten Lösungen ist die Wirkung des Reagens träge. Lösungen, welche 0,1% Platinichlorid enthalten, sind auf ein Drittel des Volumens einzudampfen. Sehr verdünnte Lösungen konzentrierte man durch Ab-

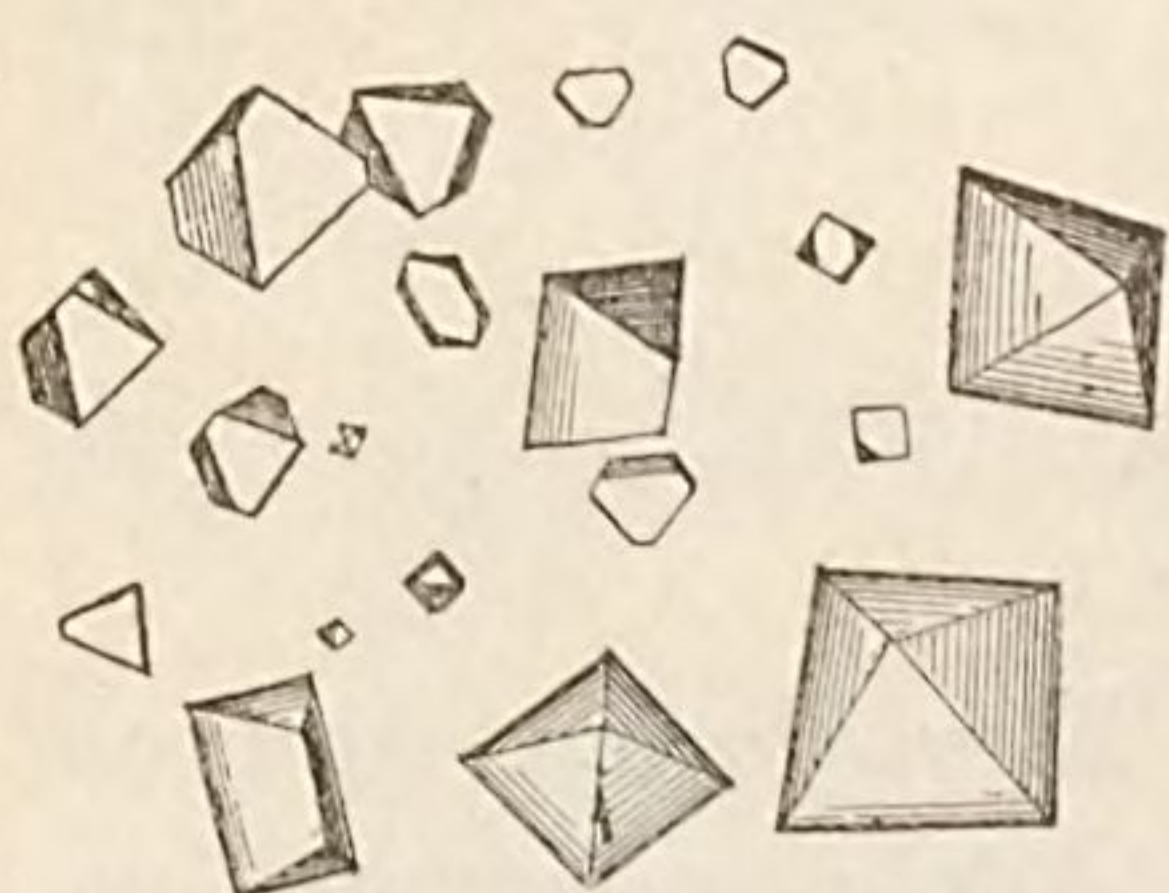


Fig. 41. Kalium-Chloroplatinat.
Vgr. 120.

dampfen bis auf einen kleinen Rest und lasse diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Durch Anhauchen des trockenen Rückstandes bringt man beigemengte Alkalisalze in Lösung und legt Krystalle von Chloroplatinat bloß, die bei Anwendung dieses Verfahrens auch unter recht ungünstigen Verhältnissen eine überraschende Gröfse und Vollkommenheit erreichen können.

Die Anwendung von Alkohol ist nicht anzuraten; hat man mit sehr verdünnten und stark verunreinigten Lösungen zu thun, so ist es besser, zu einer der beiden folgenden Reaktionen zu greifen.

b. In Lösungen, welche 0,1% Platinichlorid enthalten, bringt Rubidiumchlorid sofort einen krystallinen Niederschlag hervor. Die kleinen Oktaëder sind durch ihre gelbe Farbe und ihre saubere Form gut gekennzeichnet. Die Wirkung des Rubidiumchlorids wird träge in einer Lösung, die 0,03% Platinichlorid enthält, nach fünf Minuten findet man spärliche, sehr kleine Krystalle. Mit Cäsiumchlorid erhält man aus einer solchen Lösung augenblicklich Krystalle von solcher Kleinheit, daß zu deutlicher Wahrnehmung 250 fache Vergrößerung angewendet werden muß. — Haushofer hat vor Verwechslung von Chloroplatinat mit Chloropalladat und Chloroiridat gewarnt. Palladiumtetrachlorid wird durch Kochen seiner Lösung in

¹⁾ Behrens, Mikr. Meth. S. 22.

Wasser zersetzt; Iridiumtetrachlorid giebt den Krystallen von Chloroplatinat eine rötliche Farbe, die bei Vergleichung mit einem Präparat von reinem Chloroplatinat sogleich ins Auge fällt. Das Iridiumtetrachlorid kann durch Kochen mit einer Lösung von Oxalsäure zersetzt werden.

c. Fällung mit Thallonitrat giebt eine außerordentlich empfindliche Reaktion, bei welcher überdies Verwechslung von Platin mit Iridium ausgeschlossen ist. Die Oktaëder des Thallochloroplatinats sind auch unter den günstigsten Verhältnissen sehr klein (6, c), aus einigermaßen konzentrierten Lösungen von Platinichlorid fällt nur ein gelber Staub. Mit einigem Abwarten ist noch bei einer Verdünnung von 1:20,000 eine gute Reaktion zu erzielen. Iridiumtetrachlorid wird reduziert, es entstehen keine oktaëdrischen Krystalle, sondern schmutzig grüne Flocken.

29. Palladium.

a. Fällung als Palladojodid, PdJ_2 .¹⁾ Grenze: 0,1 μg Palladium.

b. Fällung als Thallochloropalladit, Tl_2PdCl_4 . Grenze: 0,2 μg Palladium.

c. Fällung als Thallo-Palladosulfocyanat, $\text{Tl}_2(\text{CNS})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CNS})_2$. Grenze: 0,07 μg Palladium.

a. Ein geringer Zusatz von Kaliumjodid bringt in Lösungen von Palladosalzen einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag hervor, der durch ein Übermaß des Fällungsmittels zu einer rotbraunen Flüssigkeit gelöst wird. In einer Lösung von Platinichlorid entsteht unter gleichen Umständen eine weinrote Färbung und später graphitfarbene Oktaëder von Kaliumjodoplatinat. Palladojodid giebt mit Ammoniak orangefarbene Nadelchen und eine farblose Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit hellgelbe rechtwinklige Dendriten (20 — 30 μ) von Palladammoniumjodid ($\text{N}_2\text{PdH}_6\text{J}_2$) abscheiden. Ein Übermaß der Reagentien, zumal von Kaliumjodid, ist störend. Durch Erhitzen mit Salzsäure kann eine durchgegangene Probe zu gutem Ende geführt, oder doch für eine der beiden folgenden Reaktionen brauchbar gemacht werden.

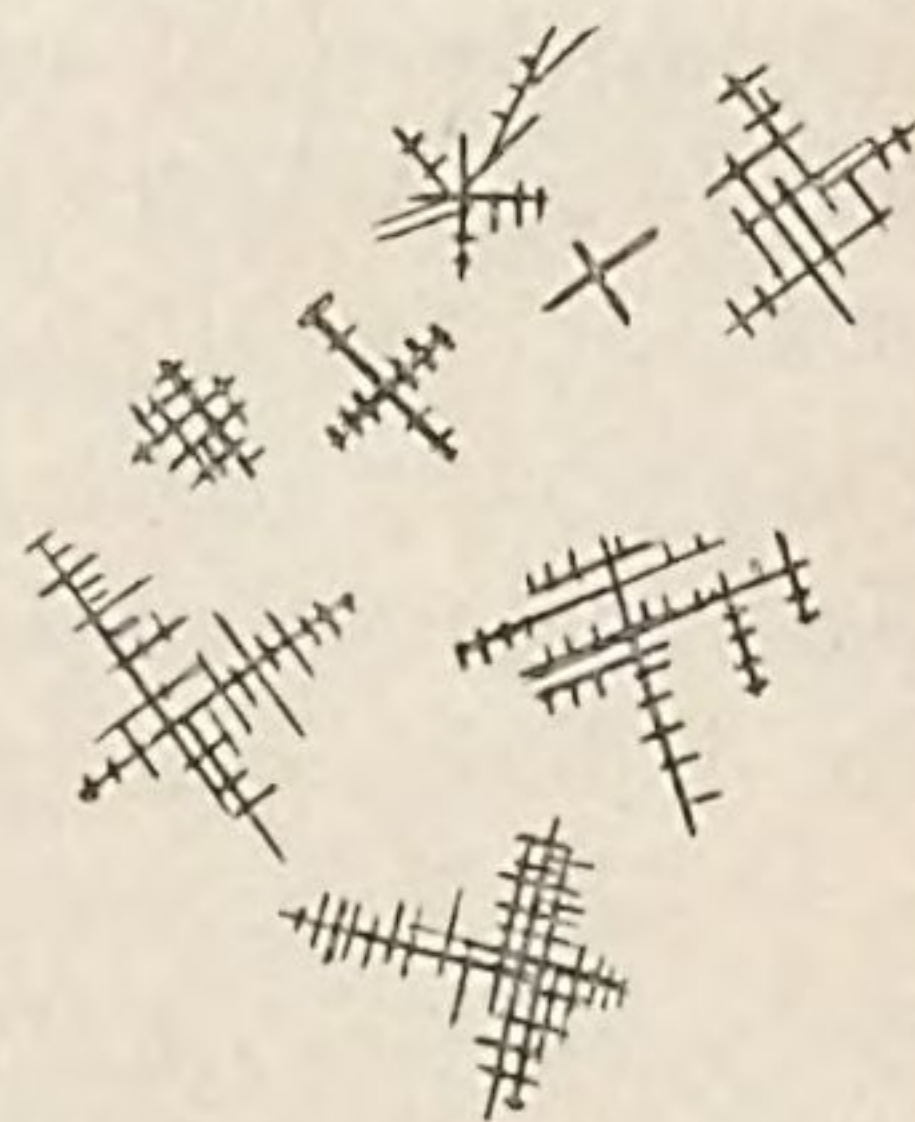


Fig. 42. Palladammoniumjodid. Vgr. 130.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 107.

b. Die Reaktion, welche man mit Thallonitrat in Lösungen von Palladochlorid erhält, hat einige Ähnlichkeit mit der unter 26 b beschriebenen Reaktion in Goldlösungen. Die Stäbchen und Nadeln des Thallochloropalladits sind hellbraun. In Lösungen von Pallado-

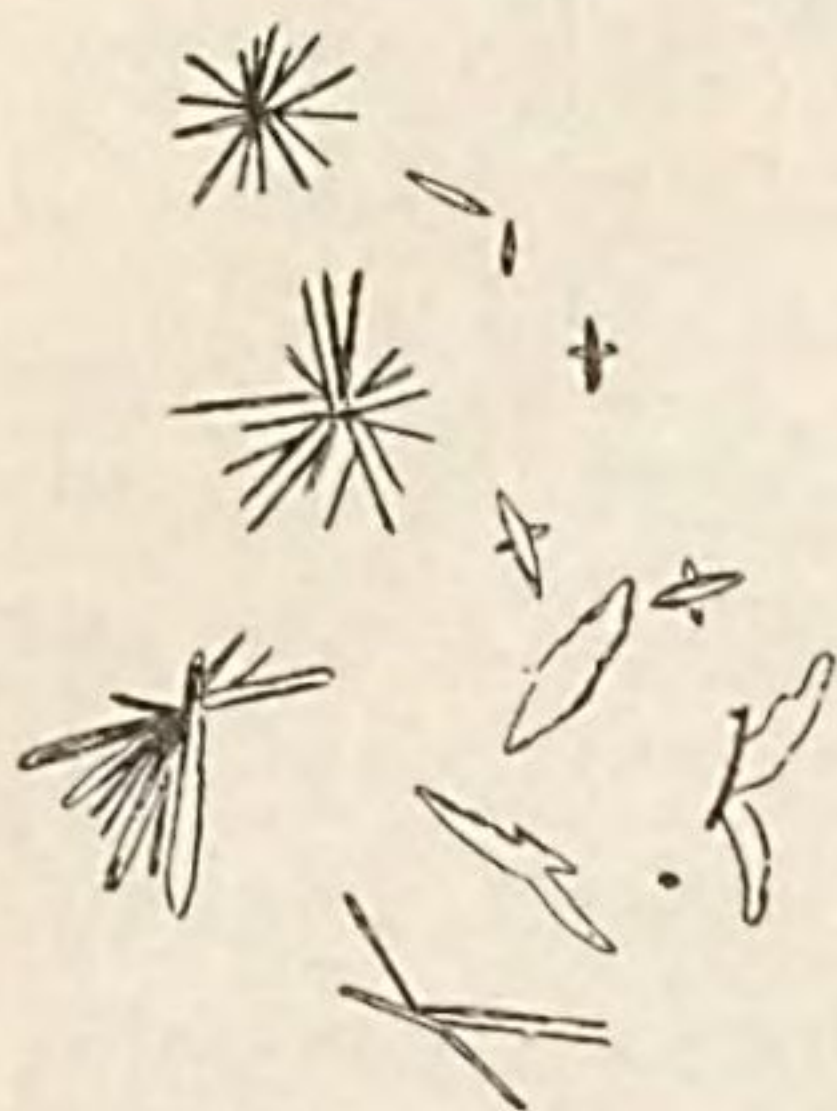


Fig. 43. Thallochloropalladit. Vgr. 130.

nitrat erhält man dieselbe Reaktion, wenn man zunächst ein Tröpfchen Salzsäure und danach ein wenig Thallonitrat zufügt. Die Verbindung kann aus Wasser und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Zusatz von Kaliumjodid giebt etwas mehr Empfindlichkeit und kleinere Krystalle. Eine Reaktion von nahezu ebenso großer Empfindlichkeit, die für die Trennung des Palladiums von anderen Metallen von Wert ist, läßt sich auf die Beständigkeit und die geringe Löslichkeit von Palladammoniumchlorid ($N_2PdH_6Cl_2$) in verdünnter Salzsäure gründen. Zunächst entsteht mit einem Übermaß von Ammoniumchlorid und Ammoniak eine farblose Lösung von leicht löslichem Palladodiammoniumchlorid, $N_2PdH_4(NH_4)_2Cl_2$. Wird diese mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, so krystallisieren höchst charakteristische hellbraune gebogene und gewundene Dendriten von Palladammoniumchlorid. S. Teil II, 148.

c. Ammoniumsulfocyanat fällt Palladiumlösungen nicht. Thallonitrat bringt in der braunen Flüssigkeit einen starken braungelben Niederschlag hervor, welcher sich in heißem Wasser löst. Aus dieser Lösung krystallisieren schöne rechtwinklige Rosetten (100μ), die zu schillernden Blättchen anwachsen. Stark verdünnte Lösungen geben rechtwinklige Prismen und Kreuze (30μ), dem tetragonalen oder rhombischen System angehörend. Platinlösung giebt bei gleicher Behandlung plumpe Rauten. Diese Reaktion verträgt eine Verdünnung des Palladonitrats von 1:5000.

Mit Mercuricyanid und Ammoniak erhält man in Palladiumlösungen farblose Würfel (10μ). Diese Reaktion ist charakteristisch, aber nicht empfindlich. Ihre Grenze liegt bei $2 \mu g$ Palladium.

Palladonitrat zeigt gegen Calciumoxalat dasselbe Verhalten wie Ferrichlorid (43, c) und Platinichlorid gegen Bariumoxalat, es entstehen Büschel von braungelben seideglänzenden Haaren, die an den freien Enden wollig gekräuselt sind. Grenze: $0,5 \mu g$ Palladium. Mit Strontiumoxalat werden ähnliche Gebilde erhalten, mit Barium-

oxalat lange Stäbchen. — Platinichlorid giebt mit Calciumoxalat ein bräunliches krystallinisches Pulver, mit Natriumoxalat kurze Stäbchen, mit Bariumoxalat haarförmige Gebilde.

30. Iridium.

a. Fällung als Rubidiumchloroiridat, Rb_2IrCl_6 . Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Iridium.

a. Ammoniumchloroiridat giebt mit Wasser eine rötliche Lösung, aus welcher Kaliumchlorid nach einiger Zeit schwärzlich rote Oktaeder (25μ) fällt. Eine Lösung von Ammoniumchloroiridat in 300 Teilen Wasser wird durch Rubidiumchlorid augenblicklich gefällt; eine Lösung in 1500 Teilen Wasser zeigt erst nach einigen Minuten Krystallbildung, es entstehen langsam zinnoberrote Oktaeder von 10μ . Diese stark verdünnte Lösung liefert mit Caesiumchlorid sofort sehr kleine, aber gut ausgebildete Krystalle.

31. Rhodium.

a. Fällung als Kalium-Rhodiumnitrit. Grenze: $0,09 \mu\text{g}$ Rhodium.

Außerdem kommt in Anwendung die Abscheidung als Palladodiammonium-Chlororhodat und als Ammoniumchlororhodat, seltener Fällung durch Kaliumferrocyanid und durch Kaliumbioxalat.

a. Kaliumnitrit (von Gibbs angegeben) fällt saure und auch ammoniakalische Lösungen von Rhodium. Der Niederschlag von Kalium-Rhodiumnitrit gleicht dem Kalium-Kobaltnitrit, er besteht aus gelben Würfeln von $2-4 \mu$, die am Glase haften. Die Reaktion verträgt eine Verdünnung von $1:10,000$. Die Empfindlichkeit kann durch Anwendung von Caesiumchlorid gesteigert werden. Sie wird ein wenig herabgesetzt, wenn die Abscheidung in ammoniakalischen Lösungen ausgeführt wird, dafür geben diese sehr charakteristische, sechsblättrige blumenähnliche Rosetten. Gelindes Erwärmen befördert die Krystallbildung, sowohl in sauren als in ammoniakalischen Lösungen. Über Palladodiammonium-Chlororhodat und Ammonium-Chlororhodat vgl. Teil II, 148.

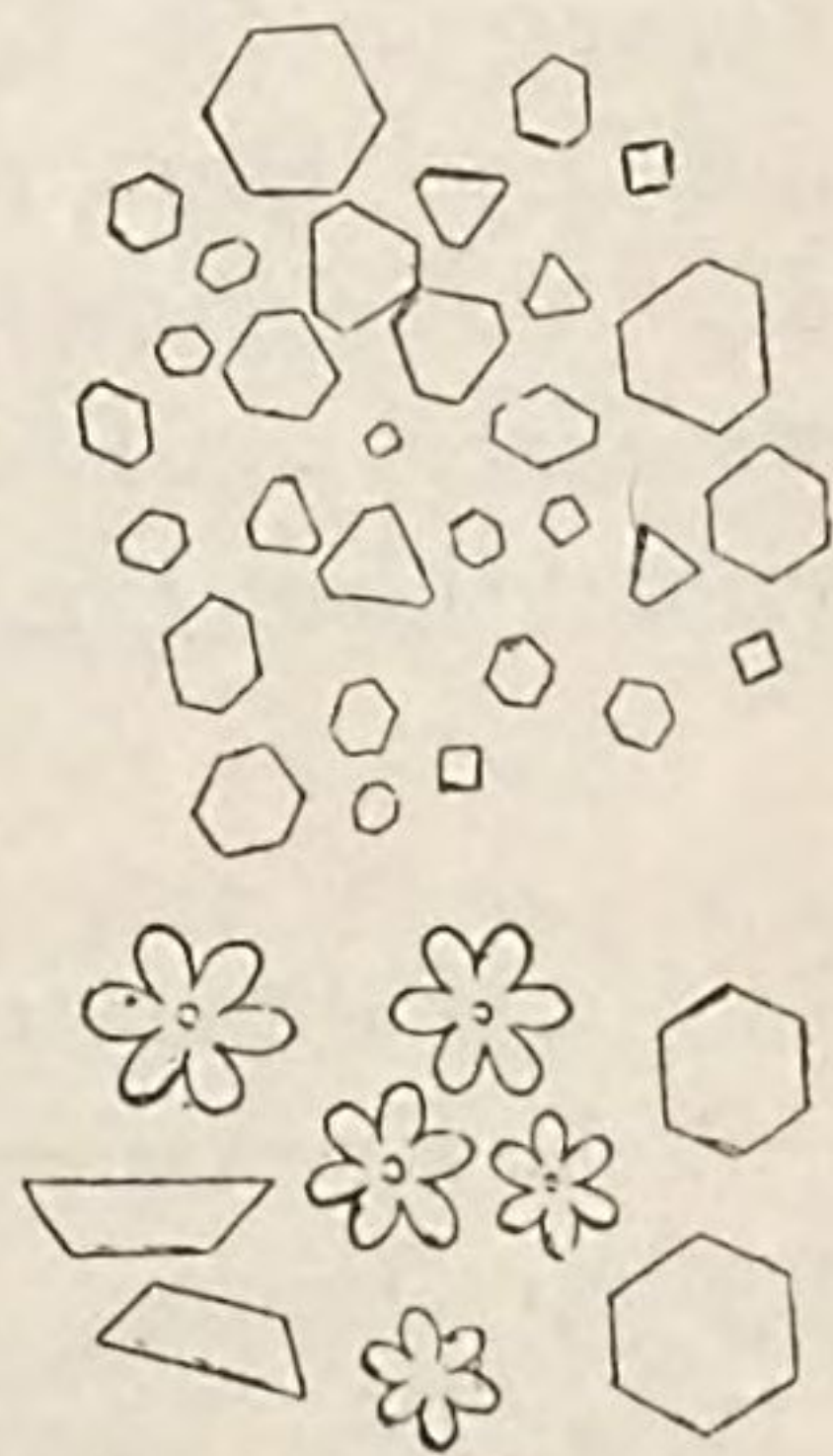


Fig. 44. Cäsium-Rhodiumnitrit. Vgr. 300.

Kaliumferrocyanid fällt Rhodium aus sehr verdünnten Lösungen. Der flockige gelbliche Niederschlag färbt sich in einem

Übermaß von Ammoniak rosenrot. Er ist nicht zur Auffindung von Rhodium zu brauchen, wenn andere Metalle zugegen sind, welche ebenfalls durch Kaliumferrocyanid gefällt werden können.

Kaliumbioxalat fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen feine Nadeln, welche denen des Kobaltoxalats gleichen. Palladium giebt unter denselben Umständen lange dünne Stäbchen. Die Reaktion ist nicht besonders empfindlich; ihre Grenze liegt bei $0,4 \mu\text{g}$ Rhodium.

32. Ruthenium.

a. Fällung mit Caesiumchlorid. Grenze: $0,8 \mu\text{g}$ Ruthenium.

b. Färbung mit Ammoniumsulfocyanat. Grenze: $1,2 \mu\text{g}$ Ruthenium.

a. Die braune Lösung von Ruthenium in Salpeter-Salzsäure wird durch Caesiumchlorid gefällt. Der rötlich braune feinkörnige Niederschlag löst sich in heißem Wasser. Aus dieser Lösung sind keine deutlichen Krystalle zu erhalten, es entstehen wieder rötlich braune Körner von 3μ . Thallonitrat giebt gelbe Körner von $4-5 \mu$.

b. Die rote Färbung, welche durch lösliche Sulfocyanate in Lösungen von Ruthenium hervorgebracht wird, läßt sich in folgender Weise für mikroskopische Beobachtung verwenden. Man konzentriert die Lösung, welche auf Ruthenium untersucht werden soll, so weit wie möglich und bringt ein Tröpfchen des Reagens in gesättigter Lösung in die Mitte des flachen Probetropfens. Gelingt die Reaktion nicht, so fährt man mit dem Konzentrieren fort und richtet dabei die Aufmerksamkeit auf den Rand des Tropfens. Durch die Anwesenheit von Eisen, Kobalt, Platin und Palladium wird diese Reaktion unbrauchbar gemacht.

33. Osmium.

a. Fällung mit Caesiumchlorid. Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Osmium.

b. Krystallisation als Kaliumosmit, $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Osmium.

a. Eine Lösung von Osmiumsäure in Salzsäure giebt mit Caesiumchlorid einen weißlichen Niederschlag, aus licht grünlichgelben Oktaëdern bestehend ($10-30 \mu$). Ihre Farbe, welche an die von Ferrooxalat erinnert, kommt nicht mit derjenigen der Verbindung K_2OsCl_6 überein, welche als ziegelrot beschrieben wird.

b. Osmiumsäure löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe. Wird die Osmiumsäure in dieser Lösung durch Alkohol reduziert, so scheiden sich aus einigermaßen konzentrierter Lösung rötlich violette Oktaëder ($50\ \mu$) des rhombischen Systems ab. Verdünnte Lösungen kann man ohne Bedenken bei Siedhitze konzentrieren, wenn für ein beträchtliches Übermaß von Kali gesorgt ist. Nach einigen Stunden verschwinden die violetten Krystalle des Kaliumosmits, können aber durch abermaligen Zusatz von Alkohol und Kali wieder zum Vorschein gebracht werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann verdoppelt werden, wenn nach vollendeter Reduktion zu Osmit Ammoniumchlorid in reichlicher Menge zugesetzt wird. Hierdurch geht das Osmit in die Verbindung, $N_4OsH_{12}Cl_2$ über, welche in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid fast unlöslich ist. Sie scheidet sich in hellgelben Stäbchen ($40\text{—}70\ \mu$) aus, die große Neigung haben, sich zu Quasten und Dendriten auszubreiten. Die Anwesenheit von Osmium kann nach Abscheidung dieser Verbindung nochmals mit Hilfe von Kaliumferrocyanid festgestellt werden, welches mit derselben eine starke Purpurfärbung hervorbringt. Schließlich sei bemerkt, daß man sich bei Versuchen mit Osmiumtetroxyd noch mehr als bei Versuchen mit Goldlösungen vor der reduzierenden Wirkung organischer Substanzen zu hüten hat.



Fig. 45. Kaliumosmit. Vgr. 150.

34., 35. Zinn.

34. Stannochlorid.

a. Fällung mit Goldchlorid. Grenze: $0,07\ \mu\text{g}$ Zinn.

b. Fällung mit Mercurichlorid. Grenze: $0,07\ \mu\text{g}$ Zinn.

c. Fällung als Stannooxalat, SnC_2O_4 .¹⁾ Grenze: $0,1\ \mu\text{g}$ Zinn.

In Betreff der Reaktionen a und b kann auf 26, a und 25, b verwiesen werden.

Zu c ist zu bemerken, daß durch Anwendung von Kaliumoxalat an Stelle von Oxalsäure die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich vergrößert wird.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 154.

Die Krystalle von Stannooxalat bleiben meistens rudimentär,

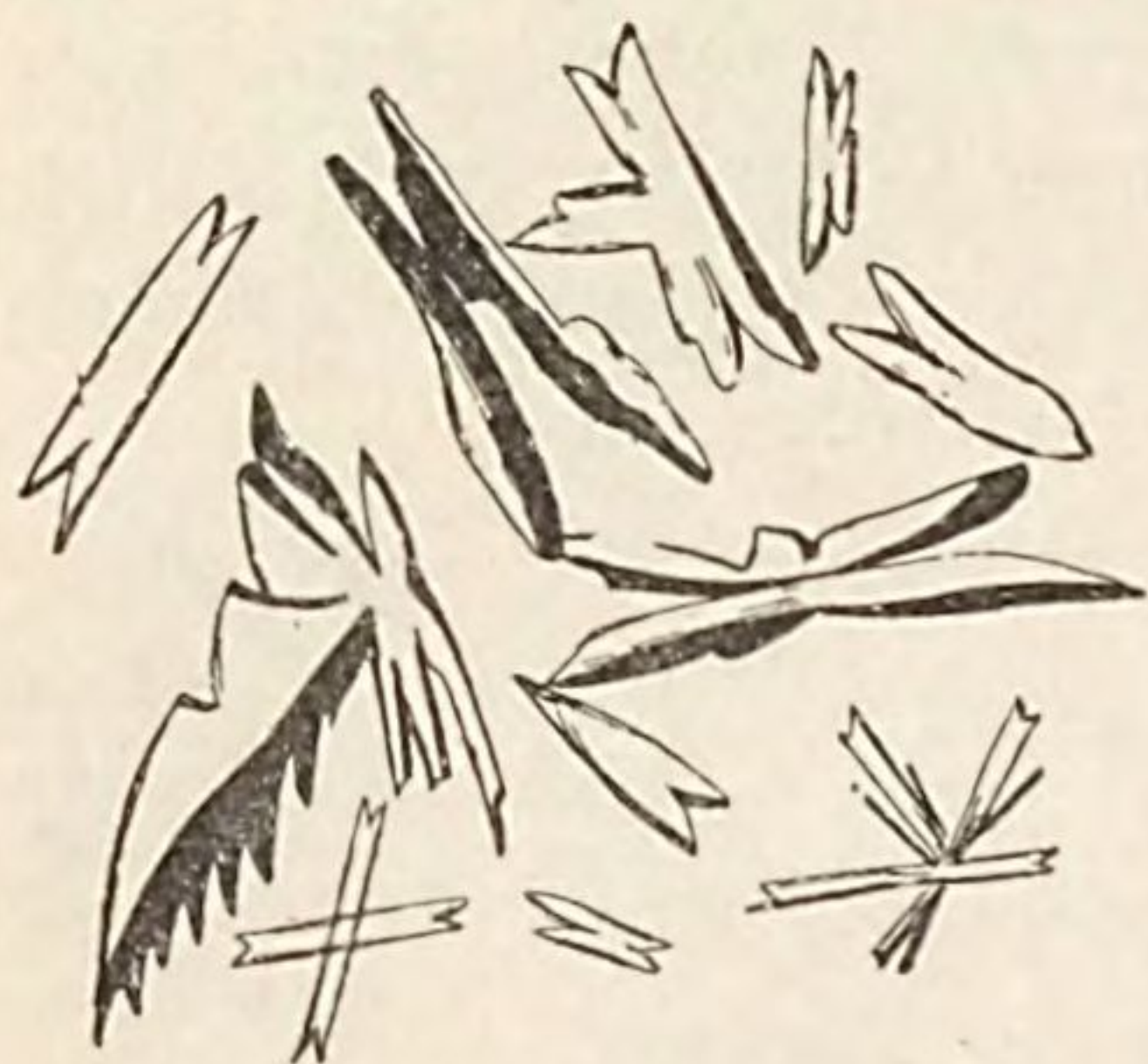


Fig. 46. Stannooxalat. Vgr. 90.

H-förmig, indessen ist ihre Form, ihre starke Lichtbrechung und Polarisation charakteristisch genug. Der Auslöschungswinkel beträgt 12° , die Doppelbrechung der farblosen Krystalle ist so stark, daß der positive Charakter derselben nur an den allerkleinsten Individuen festzustellen ist. Es ist zu beachten, daß durch Arsen-säure viel Zinn der Untersuchung entzogen werden kann, auch bei reichlicher Anwendung von Salzsäure.

35. Stannichlorid.

a. Fällung als Caesiumchlorostannat, Cs_2SnCl_6 . Grenze: $0,45 \mu\text{g}$ Zinn.

a. Die Eigenschaften des Caesiumchlorostannats sind unter 4, a beschrieben. Falls Konzentrieren der Probe zulässig, und nicht viel freie Salzsäure zugegen ist, kann Rubidiumchlorid oder gar Kalium-



Fig. 47.
Caesiumchloro-
stannat.
Vgr. 130.

chlorid als Reagens benutzt werden, um größere Krystalle zu erhalten. Für Rubidiumchlorid liegt die Grenze der Reaktion bei $1 \mu\text{g}$, für Kaliumchlorid bei $2,5 \mu\text{g}$ Zinn. Für die Fällung des Zinns als Chlorostannat hat man darauf zu achten, daß alles Zinn in Stannichlorid ver-

wandelt sein muß, was nicht so leicht geschieht, als man vielleicht glauben möchte. Metazinnsäure wird für die Fällung als Chlorostannat durch Salzsäure löslich gemacht. Sie kann auch mittelst Zink oder Magnesium zu Metall reduziert und die Lösung desselben in Salzsäure nach 34, a geprüft werden.

36. Titan.

a. Fällung als Kaliumfluotitanat, $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: $6 \mu\text{g}$ Titan.

b. Fällung als Rubidiumfluotitanat, $\text{Rb}_2\text{TiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Grenze: $1 \mu\text{g}$ Titan.

c. Färbung von Titandioxyd mit Kaliumferrocyanid.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 131.

a. Schmelzung mit Natriumfluorid oder mit einem Gemenge von Natriumkarbonat und Ammoniumfluorid ist ein zweckmäßiges Verfahren zum Aufschließen unlöslicher Titanverbindungen. Die Schmelze enthält Natriumfluotitanat, welches auf Platin oder auf einem gefirnifsten Objektträger in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Natriumfluotitanat löst sich auch in Wasser und zwar so leicht, daß Haushofers Empfehlung dieser Verbindung für eine mikrochemische Reaktion auf Titan kaum ernstlich gemeint sein kann. Auf Zusatz von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorid zu der angesäuerten Lösung scheidet sich das weniger lösliche Kaliumfluotitanat in rechteckigen, achteckigen und sechseckigen Blättchen von 60—90 μ ab.

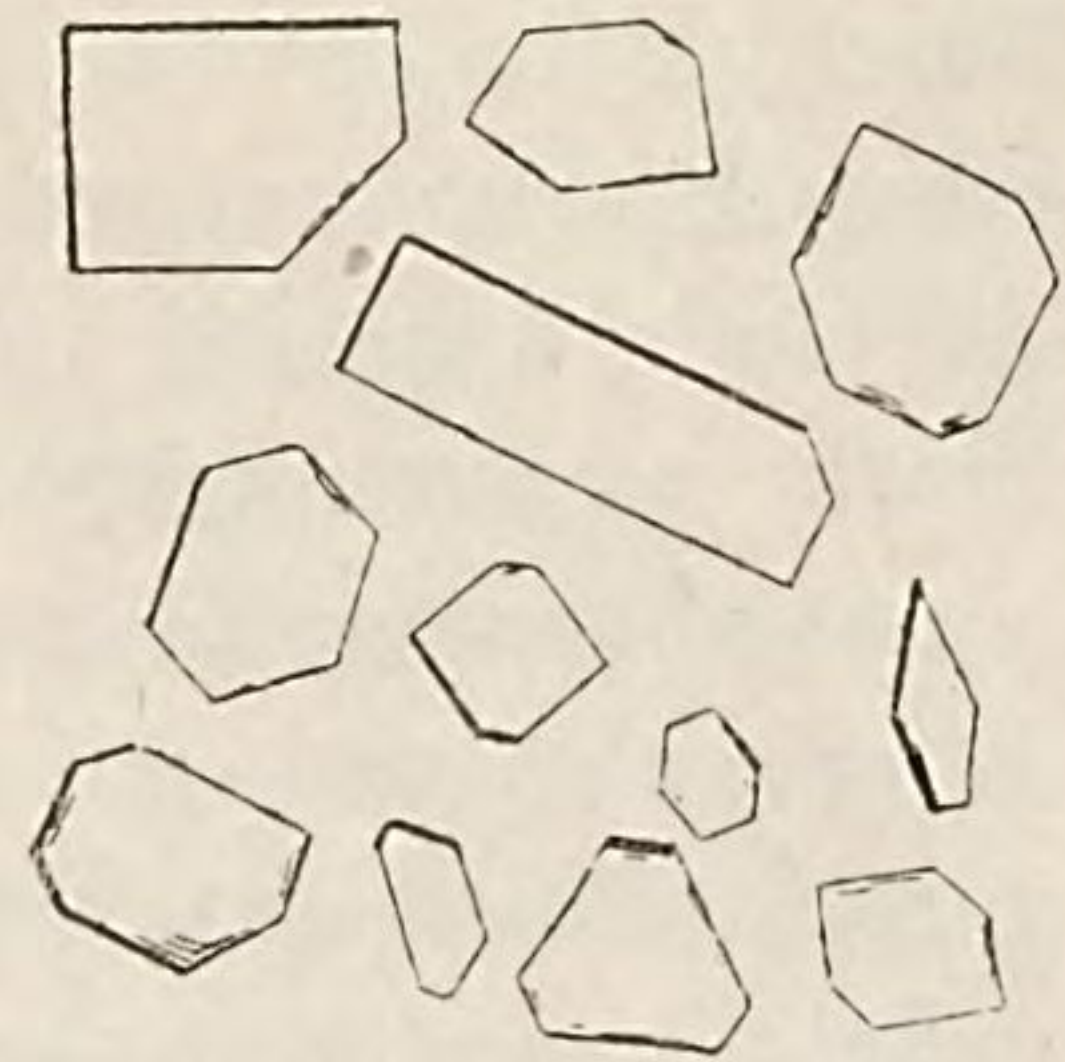


Fig 48. Rubidiumfluotitanat.
Vgr. 130.

Sie sind sehr dünn und blaß, die Polarisierung sehr schwach, diagonal auslöschend. Die Sechsecke, welche Winkel von 90° und 135° zeigen, erweisen sich in der Richtung des größten Durchmessers optisch negativ. Dasselbe gilt von Blättchen, die auf einer Kante stehend, sich als Stäbchen darstellen. Bei diesen geht die Polarisationsfarbe bis zum Weiß erster Ordnung. Sie zeigen schiefe Auslöschung unter einem Winkel von etwa 15° , auf das monokline Krystallsystem verweisend. Die Ausscheidung des Kaliumfluotitanats geht so langsam vor sich und die Empfindlichkeit der Reaktion läßt so viel zu wünschen übrig, daß dieselbe für einigermaßen verdünnte Lösungen nicht zu empfehlen ist.

b. Rubidiumchlorid bringt in Lösungen, welche 0,2% TiO_2 enthalten, nach zwei Minuten Krystalle hervor, welche halb so groß sind wie die Krystalle der Kaliumverbindung, im übrigen jedoch dieselben Eigenschaften haben. Caesiumchlorid fällt die soeben genannte Lösung augenblicklich; die Krystallblättchen messen 8—20 μ . Für die Reaktionen a und b kann statt des Natriumfluotitanats der Rückstand von Natriumtitanat verwendet werden, welchen man durch Schmelzen von Titanverbindungen mit Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser erhält. Man löst denselben in Salzsäure und prüft mit Ammoniumfluorid und Rubidiumchlorid. Die Auflösung kann durch Erwärmen beschleunigt werden, ohne daß Ausscheidung von unlöslichem Titandioxyd zu fürchten ist, wenn Salzsäure in genügender Menge zugesetzt wurde.

c. Das Aufschließen mit Natriumkarbonat erfordert sehr hohe Temperatur, welche der Weißglühhitze nahe kommt, oder einen Zusatz von ein wenig Ätznatron und helle Rotglühhitze. Nach dem Ausziehen mit Wasser bleibt saures Natriumtitanat zurück, meistens durch Metalloxyde verunreinigt. Es wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung entweder nach a oder b geprüft, oder in verdünntem Zustande gekocht, behufs Abscheidung von unlöslichem Titandioxyd. Stark verunreinigte Proben werden mit einem Tropfen Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit einem großen Tropfen Wasser aufgeköcht und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Zu dem zurückgebliebenen Titandioxyd wird ein Körnchen Kaliumferrocyanid gebracht, wodurch dasselbe lebhaft braun, in dünner Schicht gelbbraun, bei Gegenwart von ein wenig Eisen schmutzig grün gefärbt wird. Vgl. T. II, 152, c, 153, c.

37. Zirkonium.

a. Fällung als Kalium-Zirkoniumoxalat, $K_4Zr(C_2O_4)_4 + 4H_2O$.¹⁾ Grenze: 0,06 μg Zirkonium.

b. Krystallisation als Kaliumfluozirkoniat, K_2ZrF_6 . Grenze: 5 μg Zirkonium.

c. Fällung als Rubidiumfluozirkoniat, Rb_3ZrF_7 . Grenze: 0,5 μg Zirkonium.

a. Lösungen von Zirkoniumsalzen werden durch Oxalsäure nur dann gefällt, wenn die Verdünnung nicht über das Verhältnis 1:200 hinausgeht und wenn nur wenig freie Säure zugegen ist. Kaliumbi-



Fig. 49. Kalium-Zirkonium-oxalat. Vgr. 200.

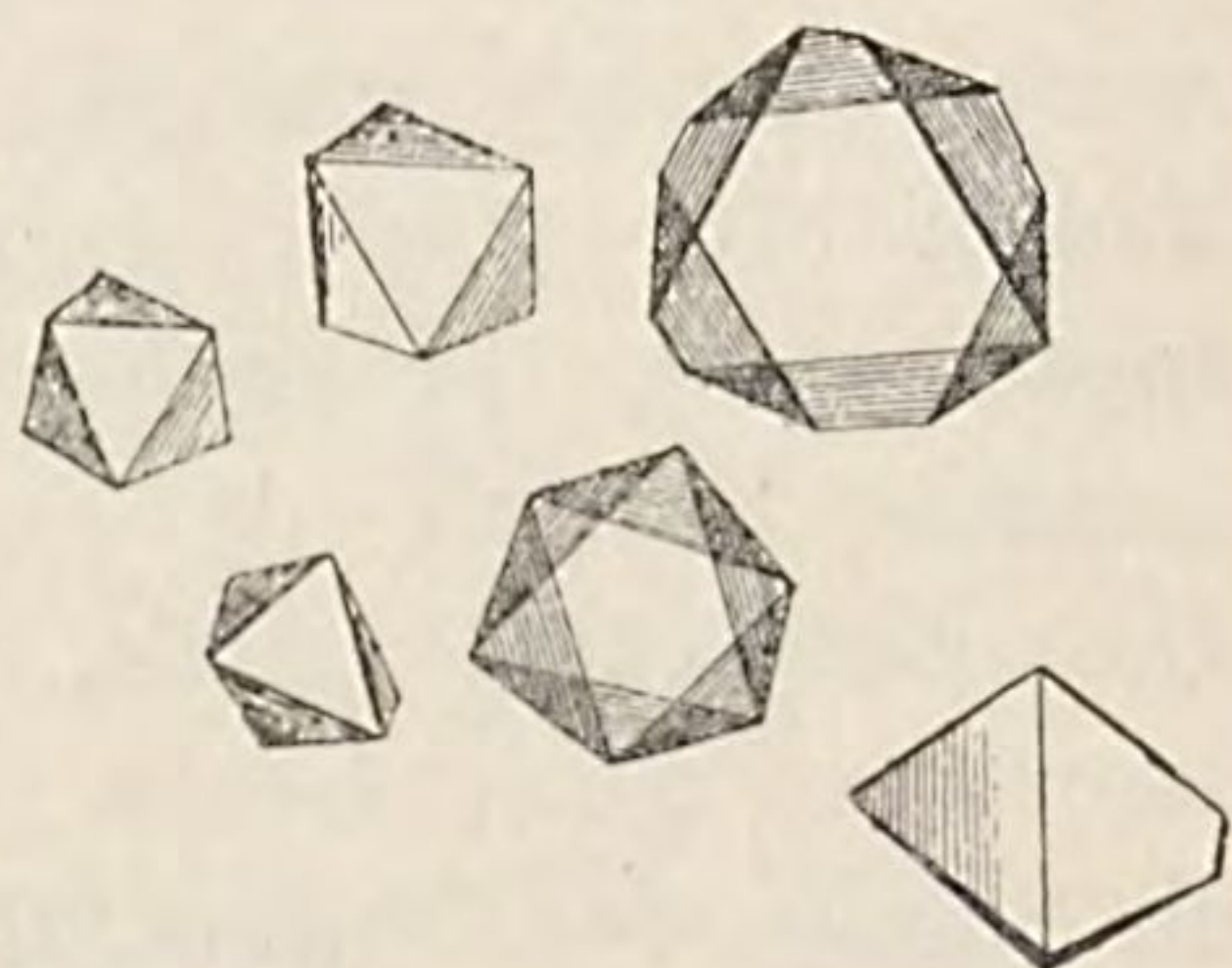
oxalat fällt noch, wenn nur 0,01% Zirkoniumsulfat in Lösung ist. Die Krystalle sind farblose oktaëderähnliche Pyramiden (20—60 μ), die auf den ersten Blick Ähnlichkeit mit Krystallen von Strontiumoxalat haben. Die meisten Krystalle haben quadratischen Umriss, diese erweisen sich zwischen gekreuzten Nicols als isotrop, andere, schwach doppelbrechend, haben das Ansehen der rhomboëdrischen Kombination R.0R, sie können als gleichförmig entwickelte oktaëderähnliche Individuen aufgefaßt werden, welche auf einer Pyramidenfläche liegen. Dazwischen liegen

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 157.

stärker polarisierende Krystalle von zweierlei Form: Pyramiden mit rautenförmigem Umriss (Winkel von $55-60^\circ$), diagonal auslöschend, und einzelne Prismen mit Makrodoma, mit gerader Auslöschung. Die letzteren machen es wahrscheinlich, daß diese Krystallreihe dem rhombischen System angehört. Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, in der Richtung des größten Durchmessers positiv. Die schwächere Doppelbrechung und die größere Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure kann zur Unterscheidung von Strontiumoxalat dienen. Saure Lösungen von Titandioxyd werden durch Kaliumbioxalat erst nach Zusatz von Natriumacetat gefällt. Der Niederschlag besteht aus kleinen Stäbchen ($15\ \mu$), welche niemals die pyramidale Form des Kalium-Zirkoniumoxalats annehmen. Um Zirkon aufzuschließen, kann man ebenso verfahren wie mit Rutil. Hat man Schmelzung mit Natriumfluorid angewendet, so wird das Natriumfluozirkoniat durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt.

b. Schmelzung von Zirkoniumdioxyd mit Kaliumfluorid liefert rechtwinklige Krystallskelette, aus feinen Prismen zusammengesetzt, in einer klaren glasigen Masse. Die Lösung derselben in heißem Wasser setzt rechteckige Prismen ($15-20\ \mu$) ab, welche sich in Salzsäure und in Fluorwasserstoffsäure langsam lösen. Sie stellen das normale Fluozirkoniat K_2ZrF_6 dar.

c. Aus angesäuerten Lösungen von Zirkoniumsulfat oder Zirkoniumchlorid erhält man auf Zusatz von Ammoniumfluorid und Kaliumchlorid ein anderes, oktaëdrisch krystallisierendes Fluozirkonat, wahrscheinlich K_3ZrF_7 . Die Kaliumverbindung ist für mikrochemische Anwendung zu leicht löslich. Geeigneter ist das Rubidiumfluozirkoniat. Der Probetropfen muß auf einen gefirniften Objektträger gebracht werden. Er wird mit Ammoniumfluorid, und wenn nötig, mit ein wenig Salzsäure versetzt, schließlic wird ein Körnchen Rubidiumchlorid zugefügt. Es entstehen dann ausschließlich stark lichtbrechende farblose Oktaëder ($30-60\ \mu$). Saure Lösungen der unter b beschriebenen Schmelze geben mit Rubidiumchlorid ebenfalls Oktaëder, nur aus sehr konzentrierten Lösungen krystallisieren neben denselben auch rechtwinklige Prismen des normalen Fluozirkoniats. — Für die Auf-



Pig. 50. Rubidiumfluozirkoniat.
Vgr. 200.

schließung von Zirkon durch Schmelzen mit dem doppelten Gewicht an Natriumkarbonat ist anhaltende Weißglühhitze erforderlich. Nach dem Ausziehen mit heißem Wasser bleibt ein schweres Pulver zurück, in welchem starke Vergrößerungen Körner von saurem Natriumzirkoniat und sechsseitige Blättchen von Zirkoniumdioxyd erkennen lassen, die oft durch ein wenig Platindioxyd gelb gefärbt sind (Lévy et Bourgeois, Bull. d. l. Soc. Minéral. de France, 1882, 136). Der Versuch gelingt noch mit $5\text{ }\mu\text{g}$ Zirkon; schade, daß die hexagonalen Blättchen so klein ausfallen und daß daneben meistens eine große Menge krümlichen Natriumzirkoniats erhalten wird, welches die Wahrnehmung der Blättchen erschwert. — Fällung von Zirkoniumsulfat durch Kaliumsulfat giebt keine brauchbare mikrochemische Reaktion.

38. Thorium.

a. Fällung des Thoriumsulfats, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen. Grenze: $30\text{ }\mu\text{g}$ Thorium.

b. Fällung als Thoriumoxalat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.¹⁾ Grenze: $0,1\text{ }\mu\text{g}$ Thorium.

c. Fällung als Thallo-Thoriumkarbonat. Grenze: $0,05\text{ }\mu\text{g}$ Thorium.

a. Man bringe auf die Mitte eines Objektträgers ein Deckglas und auf dieses den Probetropfen, welcher nicht allzu klein sein darf. Nun wird eine Ecke des Objektträgers stark erhitzt, das Deckglas mit dem Probetropfen wird an die erhitzte Stelle geschoben und mit Erhitzen fortgefahren bis zu beginnendem Sieden. Alsdann wird die Randkruste mit einem Platindraht zerstört und das Deckglas unverweilt auf den kalten Teil des Objektträgers zurückgeschoben. Ist nicht zu wenig Thorium zugegen, so findet man den Tropfen von dünnen Nadeln ($70\text{--}100\text{ }\mu$) erfüllt, die sich nach dem Erkalten allmählich wieder lösen. Während des Verdunstens entstehen dann dicke prismatische Krystalle des Salzes $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Calciumsulfat zeigt diese Erscheinung nicht, überdies krystallisiert Gips bei dem Konzentrieren seiner Lösung am Rande des Tropfens. Dagegen zeigen die Sulfate der Ceritmetalle ein ähnliches Verhalten wie das Thoriumsulfat. Um Verwechslungen auszuschließen, wird nach Beendigung des Versuchs Ammoniak und Ammoniumkarbonat im Übermaß zugesetzt.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 128.

Hierdurch werden Calcium und die Ceritmetalle als Karbonate gefällt, während Thoriumkarbonat sich im Übermaß des Fällungsmittels löst.

b. Oxalsäure bringt in Lösungen von Thoriumsalzen einen pulverigen weissen Niederschlag hervor, welcher von Salzsäure sehr schwierig, leichter von Ammoniak und Ammoniumkarbonat aufgelöst wird. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man ein feinkrystallinisches Oxalat, dünne Stäbchen von $4\ \mu$, nach Haushofer quadratische Täfelchen. Etwas grössere Kryställchen setzen sich bei dem Erkalten einer Lösung des Oxalats in heisser Salzsäure ab.

c. Thoriumkarbonat löst sich in einem Übermaß von Ammoniumkarbonat, besonders leicht, wenn zugleich Ammoniak angewendet wird. Ein Körnchen Thallionitrat fällt aus dieser Lösung farblose Rauten und kurze schiefe Prismen, welche das Ansehen von flachen Pyramiden mit rhombischem Umriss annehmen können. Von sehr verdünnten Lösungen erhält man während des Verdunstens kleine Rauten ($4\text{--}10\ \mu$) am Rande des Tropfens, aus minder verdünnten Lösungen erfolgen Kryställchen von $30\text{--}40\ \mu$. Der spitze Winkel der Rauten misst 70° , die Auslöschung erfolgt diagonal, die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, negativ für die längere Diagonale. Beryllium, Zirkonium und Yttrium geben keine derartige Reaktion. Uranyl giebt unter denselben Umständen ein krystallisiertes Doppelkarbonat (59, b) durch optische Untersuchung und durch seine Löslichkeit in Oxalsäure leicht von Thallo-Thoriumkarbonat zu unterscheiden.

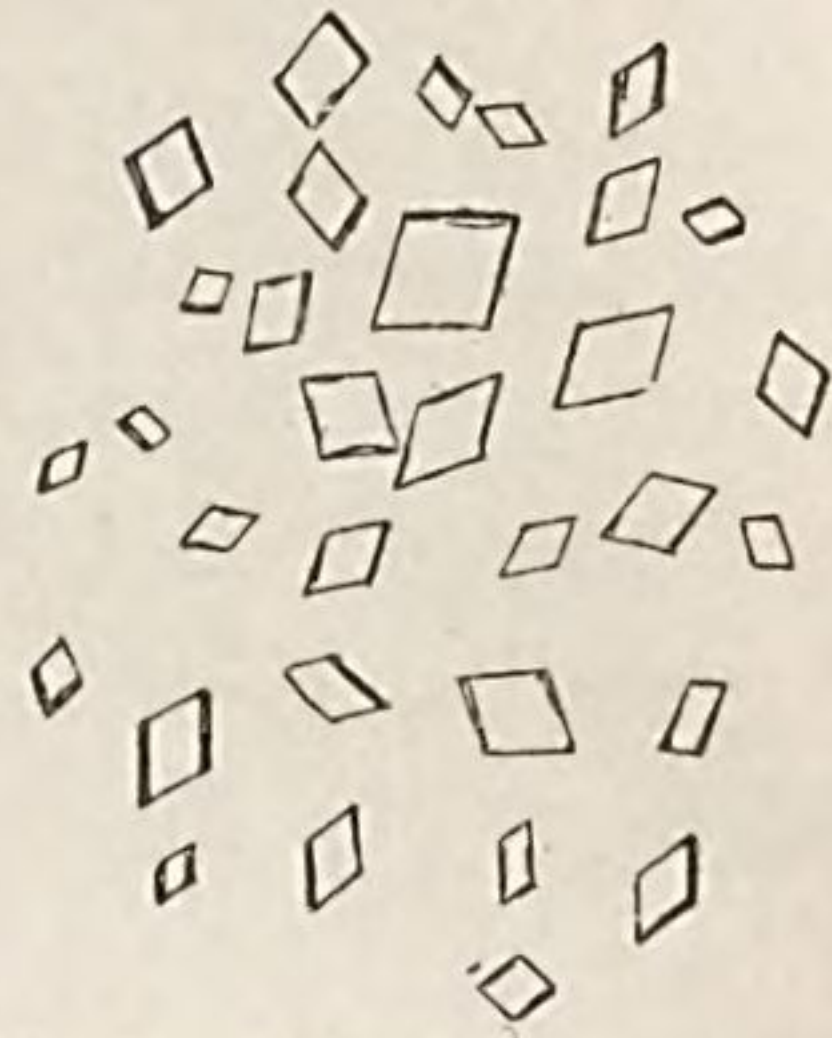


Fig. 51. Thallo-Thoriumkarbonat. Vgr. 300.

39. Silicium.

a. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiF_6 . Grenze: $0,05\ \mu\text{g}$ Silicium.

b. Fällung als Rubidiumsileicomolybdat, $\text{Rb}_4\text{SiO}_4\cdot 12\text{MoO}_3$. Grenze: $0,004\ \mu\text{g}$ Silicium.

a. Die Probe wird in Fluorwasserstoffsäure oder in einer Mischung von Fluorammonium und Salzsäure gelöst; als Fällungsmittel dient Natriumchlorid, wovon ein Überschuss nicht schadet. Natriumfluosilikat (2, c) krystallisiert in sechseckigen Täfelchen und Sternen ($40\text{--}70\ \mu$), welche dem hexagonalen System angehören; aus weniger

verdünnten Lösungen fallen zierliche sechsstrahlige Rosetten (80—140 μ). Ausnahmsweise werden aus verdünnten Lösungen kleine Rhomboëder erhalten. Alle diese Gebilde haben stark gezogene Umrisse und eine eigentümliche blaßrötliche Färbung. Dem gegenüber steht der Nachteil, daß mehrere Fluorsalze des Natriums dieselbe Form und Färbung zeigen, so das Fluotitanat, das Fluostannat, das Fluozirkoniat und



Fig. 52. Natriumfluosilikat. Vgr. 100.

das Fluoborat. Alle sind löslicher als das Fluosilikat, und mit Ausnahme des Fluoborats durch Destillation mit Schwefelsäure abzuscheiden, wobei Sulfate von Zinn, Zirkonium und Titan im Rückstand bleiben. Um auf diesem Wege auch eine Scheidung von Bor und Silicium zu erreichen, muß man dafür sorgen, daß bei der Destillation die Temperatur von 140° nicht überschritten wird.

Alsdann wird hauptsächlich Siliciumfluorid verflüchtigt; es wird durch ein Tröpfchen Wasser oder Ammoniumacetat absorbiert. Die Destillation mit Schwefelsäure oder je nach Umständen, mit Schwefelsäure und Ammoniumfluorid, kann durch Anwendung von Kalium- oder Bariumsalzen statt des Natriumchlorids umgangen werden. Kaliumfluosilikat krystallisiert in sehr bläßen farblosen Würfeln (10—15 μ), viermal kleiner als die Sechsecke der analogen Natriumverbindung. Beide Fluosilikate können bei der Aufschließung von Silikaten mit Fluorwasserstoff zum Vorschein kommen. Wo die Anwesenheit von Schwefelsäure oder von löslichen Sulfaten kein Hindernis in den Weg legt, ist die Anwendung von Bariumsalzen vorzuziehen, da Bariumfluosilikat (19, b) weit größere und besser begrenzte Krystalle liefert als die analoge Kaliumverbindung.

b. Die Probe wird mit dem fünffachen Volumen Natriumkarbonat geschmolzen, die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und der Lösung Ammoniummolybdat und Salpetersäure im Übermaß zugesetzt. Ist Phosphorsäure zugegen, so bilden sich gelbe Körner von Phosphomolybdat (52, b). Phosphorsäure und Arsensäure werden durch gelindes Erwärmen als komplexe Molybdate abgeschieden. Die Hitze wird hiernach bis zum Sieden gesteigert, in der Absicht, die Bildung von Silicomolybdat herbeizuführen. Ist viel Silicium zugegen, so erfolgt hierbei Abscheidung gelber krystallinischer Körner von Ammoniumsilicomolybdat, andernfalls wird nach dem Erkalten Rubidiumchlorid in die klare Flüssigkeit gebracht (5, a). Diese Reaktion ist

aufserordentlich empfindlich, sie ist aber, eben wegen dieser hochgradigen Empfindlichkeit mit Vorsicht anzuwenden. Zunächst ist zu beachten, daß aus einer sauren Lösung von Ammoniummolybdat Nadelchen von saurem Molybdat auskrystallisieren können und daß eine solche Lösung bei dem Abdampfen einen feinkörnigen Rückstand liefert. Ein körniger Niederschlag ist also noch kein Beweis für die Anwesenheit von Silicium. Ferner ist die Reaktion empfindlich genug, um die kleine Quantität von Kieselsäure anzuzeigen, welche dem Glase entzogen wurde, wenn das Aufkochen der stark sauren Flüssigkeit auf einem Objektträger geschah.

Aus diesem Grunde muß die saure Flüssigkeit auf Platin gekocht und zum größten Teil verdampft, der Rest mit Wasser erhitzt und mit dieser Lösung der Versuch auf einem Objektträger zu Ende geführt werden. Endlich ist zu bemerken, daß Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure und Wismutoxyd komplexe Molybdate derselben Art bilden können wie Arsensäure, fällbar durch Kaliumverbindungen, was bei löslichen Silicomolybdaten nicht der Fall ist. Thoriumdioxyd bildet mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung ein Thoromolybdat, welches dasselbe Verhalten zeigt wie Silicomolybdat, während die Dioxyde von Zirkonium, Titan und Zinn komplexe Molybdate von abweichendem Verhalten bilden.

Haushofer hat aus der Färbung gelatinöser Kieselsäure mit Fuchsin (s. T. II, 92) eine mikrochemische Reaktion auf Silicium machen wollen. Sie ist hierfür nicht empfindlich genug, und außerdem für gelatinöse Kieselsäure, die in einer Flüssigkeit verteilt ist, ganz unbrauchbar. Es kommt oft vor, daß zufällig abgeschiedene Häutchen von Farbstoff sich an das Glas hängen, wenn keine Spur Kieselgelatine zugegen ist. Jedenfalls hat man dafür zu sorgen, daß die Kieselgelatine am Glase haftet, um nach vollzogener Färbung das Präparat mindestens eine halbe Stunde in einer reichlichen Menge Wasser liegen lassen zu können. Beiläufig sei noch bemerkt, daß Malachitgrün ein besseres Färbemittel für gelatinöse Kieselsäure abgibt als Fuchsin. Es färbt sich leichter damit, und man hat weniger Not von zufälligen Flecken und Streifen.

40. Kohlenstoff.

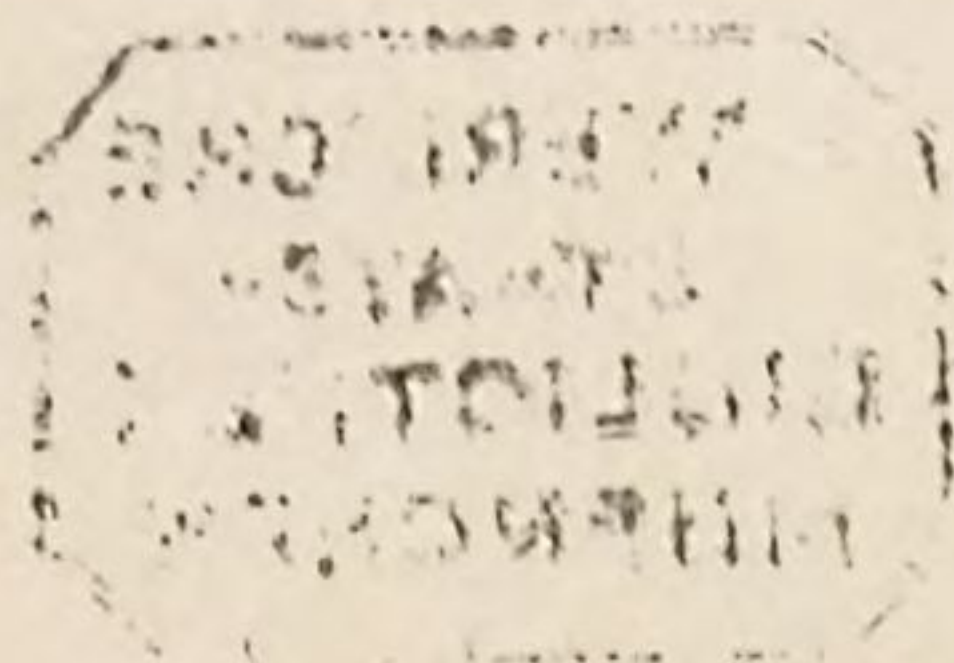
a. Fällung als Strontiumkarbonat, SrCO_3 . Grenze: 1 μg Kohlenstoff.

b. Austreibung von gasförmiger Kohlensäure. — Cyan s. unter 53.

a. Aus Lösungen von Karbonaten fällt Calciumacetat einen pulverigen Niederschlag, welcher sich schnell in kleine scharf ausgebildete Rhomboëder verwandelt (21, e). Bleikarbonat bildet gröfsere Krystalle; bei schneller Abscheidung Stäbchen ($15\ \mu$), X-förmige Zwillinge ($20\ \mu$) und verzweigte Aggregate dieser einfachen Formen, langsam abgeschieden bildet es linsenförmige Kryställchen von $15\ \mu$.

Graphit und fossile Kohlen können durch Verbrennung mit Salpeter der Untersuchung zugänglich gemacht werden. Wenn diese Substanzen mit dem zehnfachen Volumen Salpeter zu feinem Pulver zerrieben sind, kann die Verbrennung durch Schmelzen auf Platinblech ohne Verpuffung ausgeführt werden. Man erhitze nicht mehr als nötig und höre damit auf, wenn keine Funken mehr erscheinen. Da indessen auch bei aller Vorsicht Kaliumnitrit in erheblicher Menge entsteht, und Bleiacetat damit pulverigen Niederschlag geben kann ist Strontiumacetat als Fällungsmittel vorzuziehen. Das Strontiumkarbonat scheidet sich in sehr charakteristischen Sphäroiden ab ($6\text{--}12\ \mu$), welche unter 20, d beschrieben sind. Bei Anwendung von Wärme erfolgt Fällung von kurzen Nadelchen.

b. Aus unlöslichen Karbonaten kann die Kohlensäure durch Salzsäure ausgetrieben und die entweichenden Gasblasen können unter einem Deckglase aufgefangen und mit der Lupe oder einer schwachen Vergröfserung des Mikroskops aufgesucht werden. Hat man Ursache, wenig Karbonat zu vermuten, so thut man gut, das Objekt in einem Wassertropfen unter ein Deckglas zu bringen und unter schwacher Vergröfserung einzustellen. Man bringt hierauf an eine Kante des Deckglases einen Tropfen Salzsäure und an die gegenüberliegende Kante einen Streifen Filtrierpapier, welches durch Ansaugen des Wassers die Reaktion einleitet. Unter dieser Form ist die Reaktion seit einer Reihe von Jahren für die Untersuchung von Gesteinschliffen in Gebrauch und bietet auf solchen Präparaten bei sorgfältiger Ausführung noch den Vorteil, dafs die Gasentwicklung lokalisiert zur Anschauung kommt. Die Lokalisierung kann durch eine Abänderung des Verfahrens noch vervollkommenet werden. Der Schliff wird zu dem Ende mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Glycerin und Gelatine übergossen, und nach dem Erstarren und oberflächlichen Trocknen derselben mit einer zweiten Lage derselben Mischung, welcher etwa 10% Salzsäure zugesetzt wurde.



41. Bor.

a. Fällung als Kaliumfluoborat, KBF_4 .¹⁾ Grenze: $0,2 \mu\text{g}$ Bor.

b. Sublimation mit Ammoniumfluosilikat. Grenze: $0,4 \mu\text{g}$ Bor.

a. Die Probe wird in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid gelöst und die Fällung durch ein wenig Kaliumnitrat oder Kaliumchlorid bewerkstelligt. Einigermaßen verdünnte Lösungen reagieren erst unter dem Eintrocknen, liefern dann aber bessere Krystalle, als die blassen Rauten ($60-80 \mu$, spitzer Winkel 77°), Sechsecke und Achtecke, welche man bei schneller Abscheidung erhält. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man prismatische Krystalle des rhombischen Systems mit Doma oder Pyramide. Die Doppelbrechung aller dieser Krystalle ist außerordentlich schwach, in der Richtung ihres größten Durchmessers negativ. Durch Einführung von Rubidium oder Caesium an Stelle des Kaliums ist wenig zu gewinnen. Silicium kann zum größten Teil durch Erhitzen auf einem Wasserbad verflüchtigt werden, der Rest wird durch Bariumacetat als Bariumfluosilikat ausgefällt.

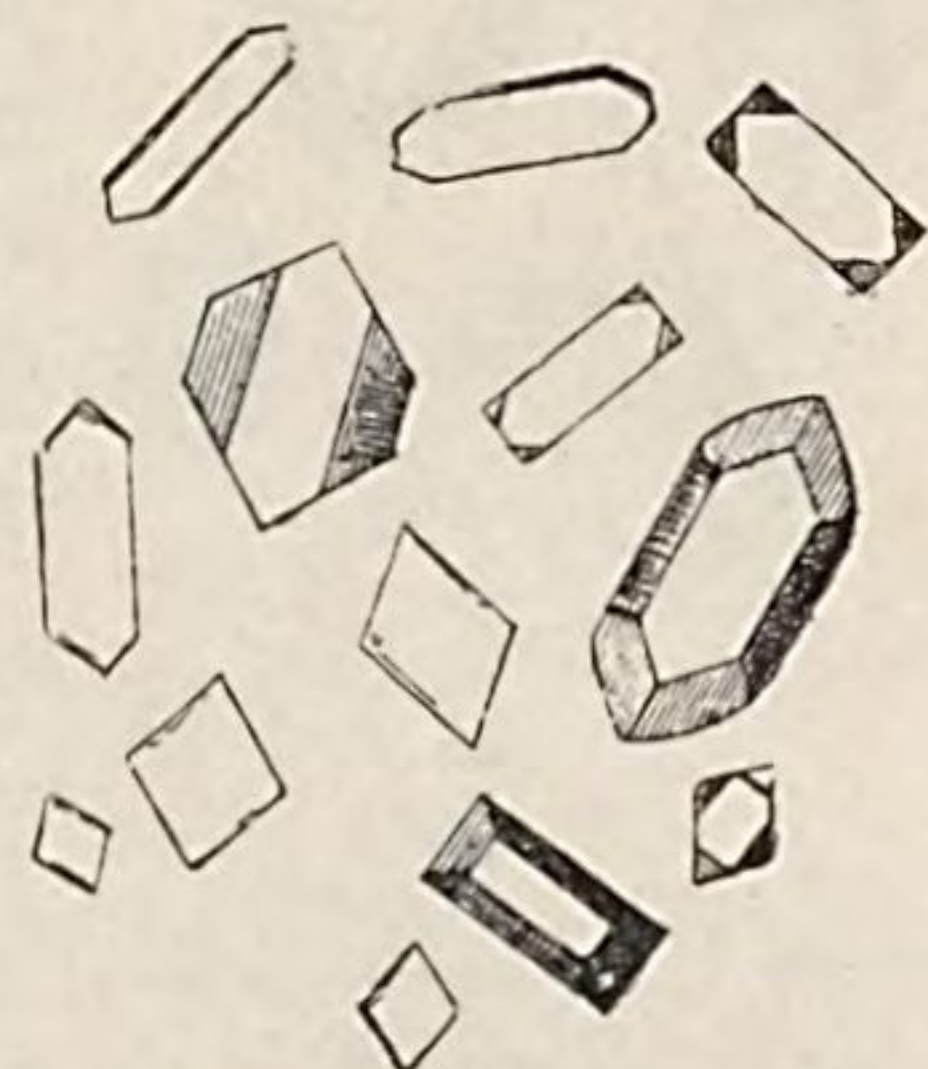


Fig. 53. Kaliumfluoborat.
Vgr. 130.

b. Nach Stolba kann das Bor aus unlöslichen Verbindungen durch Erhitzen mit Ammoniumfluosilikat als Fluoborat abgeschieden werden. Die Probe wird in fester Form, mit dem halben Volumen von trockenem Ammoniumfluosilikat gemengt, in einem Glasröhrchen der Sublimation unterworfen. Aus dem Sublimat schafft man Silicium durch Bariumacetat in schwach angesäuerter Lösung fort und prüft alsdann mit Kaliumnitrat auf Bor.

Borsäure hat auf viele Reaktionen störenden Einfluß, von ähnlicher Art wie Aluminium und Eisen. Beispiele davon sind unter 19, 20, 21 beschrieben.

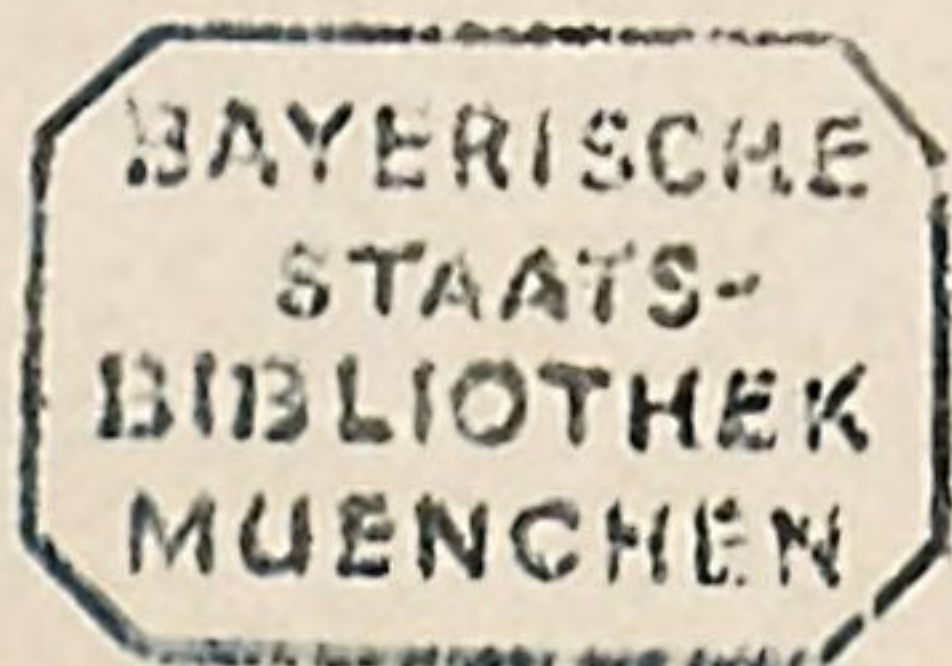
42. Aluminium.

a. Fällung als Caesiummalaun, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Grenze: $0,35 \mu\text{g}$ Aluminium.

b. Fällung als Ammoniumfluoaluminat, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Aluminium.

¹⁾ Behrens, Mikrochem. Meth. S. 38.

²⁾ Behrens, Mikrochem. Meth. S. 20.



a. Der Probetropfen wird mit einem Tröpfchen Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und nahe am Rande ein Körnchen Caesiumchlorid zugesetzt. Die richtige Konzentration ist von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen des Versuchs. Ist mehr als 1% Aluminium zugegen, so entstehen sogleich um das Caesiumchlorid rechtwinklige Dendriten. Es muß dann an

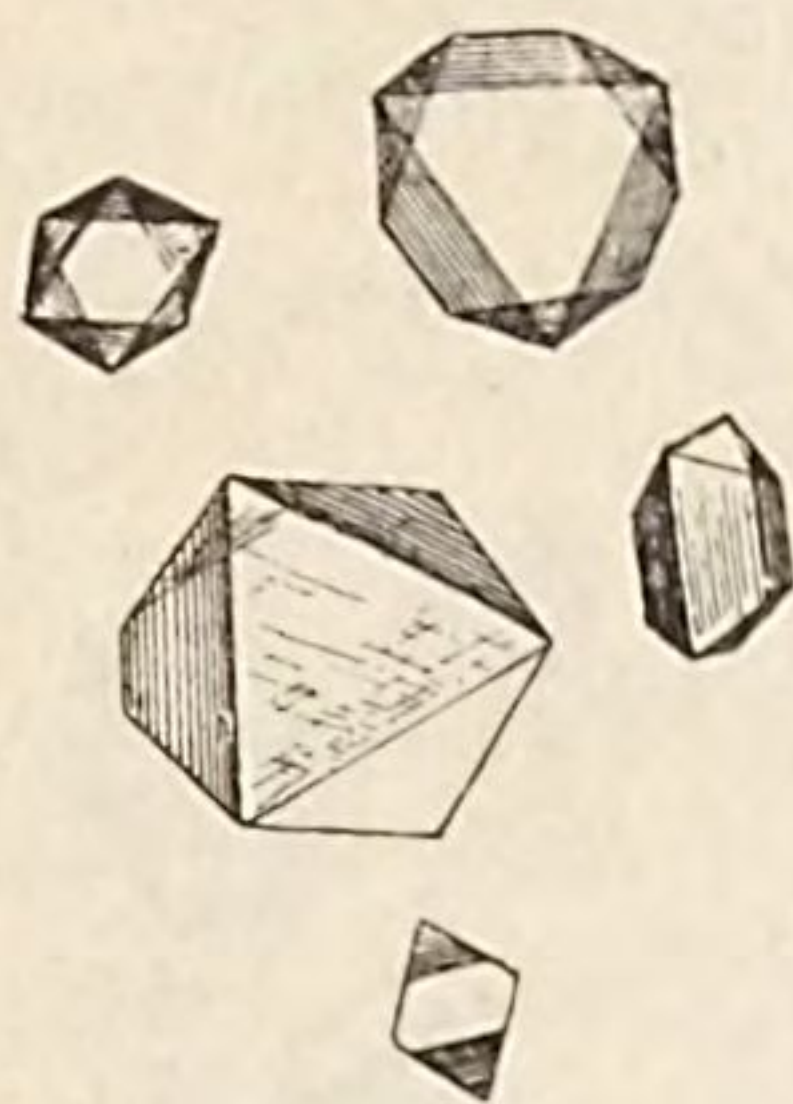


Fig. 54. Caesiumalaun.
Vgr. 130.

dieser Stelle ein Tröpfchen Wasser zugefügt werden. Mit weniger als 0,2% Aluminium hält es schwer, gute Krystalle zu bekommen. Konzentriert man vor dem Zusetzen des Reagens, so warte man völliges Erkalten ab. Hat man das Reagens in die warme Lösung gebracht, so wird man lange auf das Eintreten der Krystallisation zu warten haben, ebenso wenn nach dem Zusatz desselben erwärmt wurde. Man kann aus solchen verdünnten Lösungen sehr schöne Krystalle erhalten, wenn man sie an freier Luft oder besser noch im Exsiccator verdunsten läßt. Ein wenig freie Schwefelsäure befördert die Krystallbildung, ein großes Übermaß starker Säuren muß durch Ammoniumacetat unschädlich gemacht werden. Die Krystalle des Caesiumalauns sind schöne farblose Oktaëder (40—90 μ). Streng schreibt Caesiumsulfat statt des Chlorids vor. Die Reaktion erfolgt mit dem ersteren Salz schneller als mit dem Chlorid und man hat nicht nötig, für ein Übermaß von Schwefelsäure zu sorgen. Das ebenfalls von Streng vorgeschlagene Kaliumbisulfat giebt sehr schöne Krystalle, aber zu wenig Empfindlichkeit. — Ferriverbindungen sind ohne störenden Einfluß, da Eisenalaun schwierig krystallisiert. Große Mengen von Alkalisalzen können störend werden, indem sie das Wachstum der Alaunkrystalle hindern und dieselben verdecken. Man thut deshalb gut, mit der Prüfung auf Aluminium nicht zu lange zu warten. Im Notfall kann man sich durch Fällung mit Ammoniak oder durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat helfen. Zur Abscheidung des gefällten Aluminiumhydroxyds oder basischen Acetats setzt man die trübe Flüssigkeit mittelst einer kleinen Pipette Tropfen für Tropfen auf denselben Fleck eines Päckchens Filtrierpapier. Das Stückchen Papier, an welchem der Niederschlag haftet, wird ausgeschnitten, mit einigen Wassertropfen auf einem anderen Päckchen Filtrierpapier gewaschen und auf einem Objektträger mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Man

läßt die Lösung in die nächste Ecke laufen, wäscht das Papier aus, konzentriert die gesamte Lösung und verfährt weiter, wie zu Eingang dieses Abschnitts angegeben ist.

b. Ammoniumfluorid, in reichlicher Menge zugesetzt, fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Aluminiumsalzen blasse gut ausgebildete Oktaëder (bis $60\ \mu$). In verdünnten Lösungen bilden sie sich allmählich am Rande der Probetropfen. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure, durch Ammoniumacetat können sie wieder zum Vorschein gebracht werden. Die Fluoride von Kalium, Rubidium und Caesium fallen weit stärker als Ammoniumfluorid, aber zugleich sehr feinkrystallinisch; Natrium- und Lithiumfluorid bringen blasse feinkörnige Niederschläge hervor. Silbersalze und Thalliumsalze ändern



Fig. 55. Ammoniumfluoaluminat. Vgr. 130.

wenig an der Fällung durch Ammoniumfluorid. Diese Reaktion kann zur Aufsuchung von Aluminium in stark verdünnten Lösungen benutzt werden, wo sie schneller zum Ziel führt als die Fällung mittelst Caesiumchlorid; es darf indessen weder Natrium noch Eisen zugegen sein. Im allgemeinen wird man der Reaktion a den Vorzug geben.

Aluminiumhydroxyd kann durch Färbung nachgewiesen werden. Ein geeigneter Farbstoff ist Congorot, dessen wässrige Lösung Aluminiumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur blutrot färbt. Die Färbung widersteht stundenlangem Auswässern. Auf eingetrocknetes Hydroxyd wirkt die Farbstofflösung weniger gut als auf frisch gefälltes.

43. Eisen.

a. Fällung als Ferriferrocyanid, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Grenze: $0,07\ \mu\text{g}$ Eisen.

b. Fällung als Ammoniumfluoferrat, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. Grenze: $0,2\ \mu\text{g}$ Eisen.

c. Fällung mit Bariumacetat und Oxalsäure. Grenze: $0,1\ \mu\text{g}$ Eisen.

a. Die blauen Flocken und Häutchen von Berlinerblau lassen sich mit Vergrößerungen, welche nicht über 200 hinausgehen, gut wahrnehmen. Die Grenze des Sichtbarwerdens liegt bei 5000facher Verdünnung des Ferrichlorids. Man hüte sich vor einem großen Übermaß starker Säuren, welche aus dem als Reagens verwendeten Kaliumferrocyanid Berlinerblau abscheiden könnten.

b. Ammoniumfluorid fällt Ferrisalze in derselben Weise wie Aluminiumsalze. Die Krystalle sind farblose Oktaëder, etwas weniger blaß wie die des Ammoniumfluoaluminats. Natrium- und Lithiumsalze fallen Kügelchen von 6—12 μ ; Silbernitrat fällt aus der mit Ammoniumfluorid versetzten Eisenlösung lichtgelben Staub. — Die Fällung durch Ammoniumfluorid ist für Eisen von größerem Wert als für Aluminium, da das Eisen in den oktaëdrischen Krystallen leicht mit Ammoniak nachgewiesen werden kann. Man wäscht sie zu dem Ende einmal mit Wasser, spült sie mit einem Wassertropfen auf einen ungefirnißten Objektträger, saugt das Wasser mittelst Fitrierpapier ab und ersetzt es durch einen Tropfen Ammoniak. Die Oktaëder färben sich dann sogleich gelbbraun und werden trübe, unter Erhaltung ihrer Form. Umwandlung in Berlinerblau ist weniger zu empfehlen.

c. Durch Ferrichlorid wird die Krystallisation von Bariumoxalat in auffälliger Weise abgeändert. Statt kurzer farbloser Stäbchen entstehen (meist vom Rande aus) gekrümmte und gekrauste Haare von lichtbräunlicher Farbe, zu zierlichen Büscheln vereinigt. Sie erreichen oft eine Länge von mehr als 300 μ . Man vermeide ein Übermaß von Bariumacetat und Oxalsäure. Aluminiumsalze geben bei gleicher Behandlung ähnliche farblose Gebilde, welche auch durch ein Übermaß von Ammoniak nicht gefärbt werden; dagegen zeigt Platinichlorid gegen Bariumoxalat ein Verhalten, welches dem des Ferrichlorids zum Verwechseln ähnlich ist.

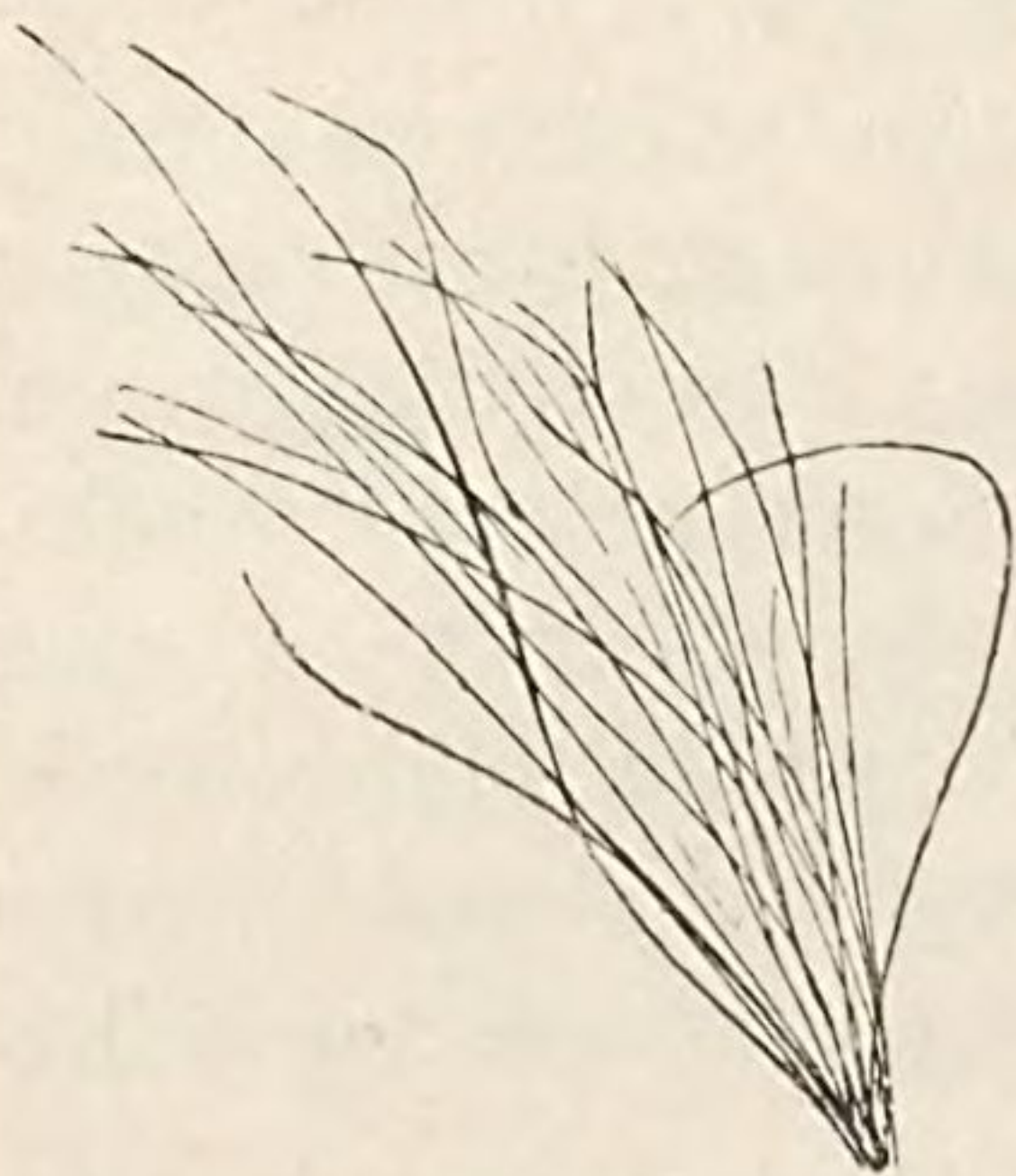


Fig. 56. Barium-Ferrioxalat.
Vgr. 60.

Ferroverbindungen werden durch Oxalsäure aus sauren Lösungen gefällt, auch dann noch, wenn dieselben recht viel freie Salzsäure enthalten.¹⁾ Die Fällung geht recht träge vor sich und die kleinen gelbgrünen Prismen des Ferrooxalats bieten nichts Charakteristisches.

Das Doppelsalz, welches durch Natriumphosphat aus ammoniakalischen Lösungen von Ferroverbindungen gefällt wird, ist dem Ammonium-Manganophosphat (10, b) ähnlich. Es eignet sich eben so wenig zu mikrochemischer Verwendung wie das Oxalat, da die

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 49.

Reduktion von Ferrisalzen in kleinen flachen Tropfen unerwartet große Schwierigkeiten macht.

44. Chrom.

a. Fällung als Silberbichromat, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Grenze: $0,025 \mu\text{g}$ Chrom.

b. Fällung als Bleichromat, PbCrO_4 . Grenze: $0,02 \mu\text{g}$ Chrom.

a. Über Silberbichromat vgl. 7, b. Die Anwendung von Silbernitrat als Reagens auf lösliche Chromate erleidet nur durch die Anwesenheit von Chloriden eine Einschränkung. Die großen charakteristischen Krystalle des Silberbichromats sind leicht von denen des Silbervanadats und des Silberarseniats zu unterscheiden. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann erhöht werden durch Benutzung der Isomorphie von Silbersulfat und normalem Silberchromat. Überwiegt das Sulfat, so ist ein starker Zusatz von Salpetersäure nicht im stande die Krystallisation des Bichromats $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu bewirken. Es bilden sich unter diesen Umständen stets Mischkrystalle des Sulfats Ag_2SO_4 mit dem Chromat Ag_2CrO_4 , rhombische Pyramiden und Prismen mit Doma von ansehnlicher Größe, die je nach dem Verhältnis von Sulfat und Chromat gelb oder orangerot gefärbt sind. Diese Abänderung der Reaktion ist besonders nützlich, wenn neben Chromat andere Alkalisalze in großer Menge zugegen sind.¹⁾

b. Durch Fällung mit Bleiacetat bei gewöhnlicher Temperatur erhält man einen undurchsichtigen pulverigen Niederschlag. Bourgeois hat gezeigt, daß sich charakteristische Krystalle bilden, wenn die Fällung in einer heißen Lösung ausgeführt wird, die ziemlich viel freie Salpetersäure enthält. Es entstehen durchscheinende gelbe linsenförmige Krystalle und kurze dünne Stäbchen (20μ), von welchen vor allem die letzteren charakteristisch sind, auch wenn ihre gelbe Farbe nicht deutlich zur Wahrnehmung gelangen sollte. Für den Fall, daß die Krystallisation nicht nach Wunsch ausgefallen ist, bleibt noch die Möglichkeit, den fest am Glase haftenden Niederschlag nach flüchtigem Auswaschen in basisches Chromat umzuwandeln. Vgl. T. II, 121, b.

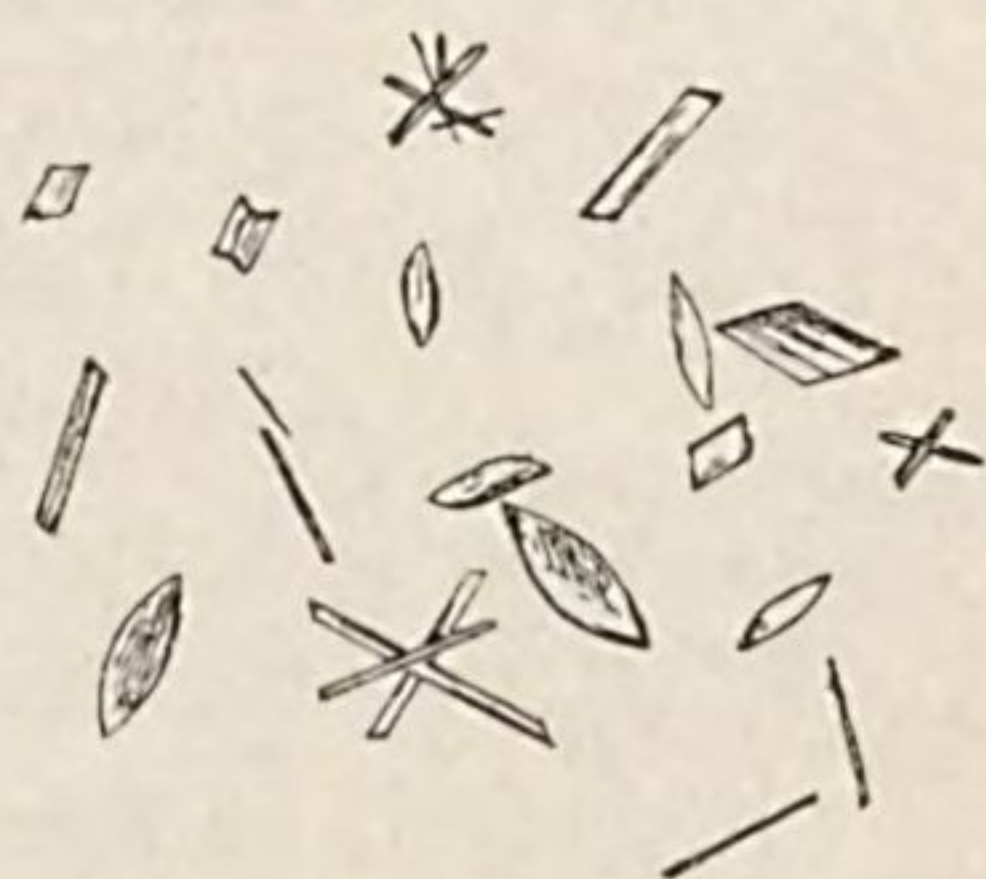


Fig. 57. Bleichromat.
Vgr. 60.

¹⁾ Für besondere Fälle ist Benzidinhydrochlorat als Reagens auf Chromate zu empfehlen. Es liefert dunkelblaue Nadelchen von $20-30 \mu$. Starke Säuren sind durch Natriumacetat unschädlich zu machen. Grenze: $0,009 \mu$ Chrom.

Chromiverbindungen können auf dreierlei Weise in Chromate verwandelt werden: 1. durch Schmelzung mit Natriumkarbonat und ein wenig Salpeter; 2. durch gelindes Erwärmen ammoniakalischer Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd; 3. durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zu rein gelber oder orangegelber Färbung. Das erste Verfahren ist das sicherste und auf alle Chromiverbindungen anzuwenden; seine schwache Seite liegt in der Einführung einer großen Quantität von Alkalisalzen. Hier kommen die oben beschriebenen Mischkrystalle von Silbersulfat und Silberchromat zur Anwendung. Das zweite Verfahren führt bei Abwesenheit von Chloriden zu Lösungen, die sich vortrefflich für die Prüfung mit Silbernitrat eignen. Das dritte Verfahren stützt sich auf die Reaktion b. Es ist besonders für die Untersuchung chromhaltiger Legierungen zu empfehlen. Vgl. 121, b.

45. Vanadin.

a. Fällung als Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3 .¹⁾ Grenze: 0,3 μg Vanadin.

b. Fällung als Silberpyrovanadat, $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Grenze: 0,07 μg Vanadin.

c. Fällung als Thallo-Chlorovanadat. Grenze: 0,07 μg Vanadin.

a. Aus alkalisch reagierenden Lösungen von Vanadinsäure fällt Ammoniumchlorid farblose linsenförmige Kryställchen (15—20 μ) von

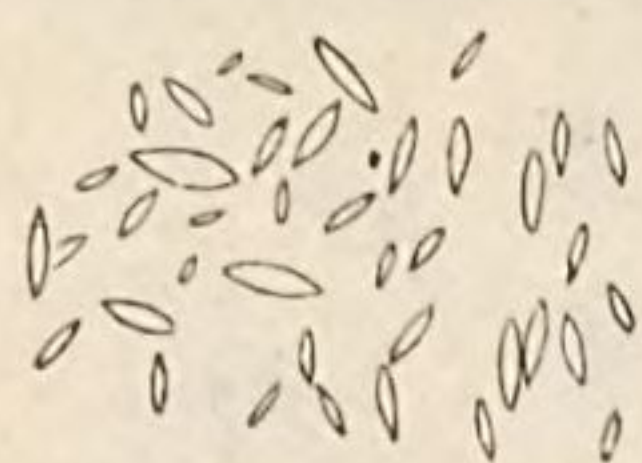


Fig. 58. Ammonium-
metavanadat.
Vgr. 130.

Ammoniummetavanadat, wenig löslich in einem Übermaß des Fällungsmittels. Man hat aus diesem Grunde so viel Ammoniumchlorid zuzufügen, daß ein kleiner Teil desselben ungelöst bleibt. Die Kryställchen des Metavanadats sind stark doppelbrechend, optisch negativ, die Auslöschung erfolgt in diagonaler Richtung.

b. Durch Säuren werden die farblosen Lösungen der Metavanadate gelb gefärbt. Silbernitrat fällt alsdann einen gelben pulverigen Niederschlag, welchem sich winzige Stäbchen beigesellen. Wird Silbernitrat in eine heiße Lösung gebracht, welche stark mit Essigsäure angesäuert ist, so krystallisieren orangefarbene Stäbchen (10 μ) und eben so gefärbte Fächer und Sterne aus (20—30 μ). Verwechselung mit Silberbichromat ist durch die Form und Farbe der Kryställchen ausgeschlossen. Überdies löst Silberpyrovanadat sich

¹⁾ Streng, Anl. z. Best. d. Miner. S. 89.

leicht in Salpetersäure und wird durch Natriumacetat aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

c. Thallonitrat bringt in Lösungen von Metavanadaten einen weißen pulverigen Niederschlag hervor, welcher sich nicht in Wasser, wohl aber in einer verdünnten Lösung von Ammoniumchlorid löst. Aus einer derartigen Lösung setzen sich während des Erhaltens farblose Kryställchen ($10-15\ \mu$) ab, welche Krystallen von Bleisulfat ähnlich sehen. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure, und aus dieser Lösung krystallisieren orangefarbene Rauten und Dendriten von Thallopyrovanadat¹⁾, welche mit Thallochromat verwechselt werden können. Wird der heißen Lösung Ammoniak im Übermaß zugesetzt, so krystallisieren lichtgelbe hexagonale Rosetten ($20-30\ \mu$). Diese Reaktion ist etwas träge, aber charakteristisch und recht empfindlich. Die charakteristischen knopfähnlichen bernsteingelben Kryställchen entstehen nur bei Anwesenheit von ein wenig Chlorid. Sie gehören vermutlich einem Chlorovanadat an.



Fig. 59. Silberpyrovanadat. Vgr. 130.

46. Niob.

a. Fällung als Natriumniobat, $\text{NaNbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Grenze: $0,6\ \mu\text{g}$ Niob.

a. Das Natriumniobat erscheint unter zwei Formen, die verschiedenes optisches Verhalten zeigen. Bei schneller Abscheidung erhält man farblose, schwach polarisierende Nadeln ($30\ \mu$), welche an Gipskrystalle aus sauren Lösungen erinnern. Langsame Krystallisation aus Lösungen, welche wenig freies Alkali enthalten, liefert vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen ($100-150\ \mu$). Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols das Weiß erster Ordnung, übrigens besitzen sie, ebenso wie die Nadeln, positive Doppelbrechung und löschen in der Richtung der Prismenkanten aus. Dennoch müssen sie auf Grund der schiefen Endfläche für monoklin gelten, wenn man sie nicht etwa



Fig. 60. Natriumniobat. Vgr. 130.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 135.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 106.

als langgestreckte Rhomboëder auffassen will. Aus Lösungen mit größerem Gehalt an freiem Alkali krystallisieren zuerst Nadeln und Stäbchen, später sechsseitige Täfelchen und sechsstrahlige Sterne (80—120 μ), welche isotrop sind. Dazwischen erscheinen polarisierende Täfelchen, welche das Ansehen halbielter Sechsecke haben; sie sind in der Richtung der längsten Kante optisch negativ, und können als hexagonale Zwillinge nach — R gedeutet werden. Natriumniobat löst sich in 200 Teilen kaltem, in 75 Teilen siedendem Wasser, und kann aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden, wobei indessen zu bemerken ist, daß stets ein wenig freies Alkali zugegen sein muß, weil sonst Nadelchen und Krümel von sauren Niobaten ausfallen. Größere Mengen von Natriumhydroxyd bewirken auch in kalten Lösungen Krystallbildung und durch reichlichen Zusatz von Natriumacetat und Natriumhydroxyd kann selbst aus einer Lösung in Kalilauge fast alle Niobsäure als krystallisiertes Natriumniobat abgeschieden werden. Hydratische Niobsäure und Natriumniobat lösen sich leicht in Fluorwasserstoff und in einer angesäuerten Lösung von Ammoniumfluorid; diese Lösungen werden durch Kaliumsalze nicht gefällt (Scheidung von Tantal). Natriumhydroxyd fällt Natriumniobat, in derselben Weise wie aus alkalischen Lösungen. Die Aufschließung niobhaltiger Mineralien erfolgt durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder mit Ätzkali, für Einzelheiten s. Teil II, 151.

Hydratische Niobsäure wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Galläpfelextrakt orangerot gefärbt. Diese Reaktion hat für mikroskopische Beobachtung wenig Wert; für die Erkennung von Niob neben Tantal ist sie überhaupt nicht brauchbar.

47. Tantal.

a. Fällung als Kaliumfluotantalat, K_2TaF_7 . Grenze: 6 μg Tantal.

b. Fällung als Natriumtantalat, $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$.¹⁾ Grenze: 1,2 μg Tantal.

a. Aus Lösungen von Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid krystallisieren nach Zusatz von Kaliumsalzen lange dünne Prismen (50—200 μ), mit stumpfem Doma. Sie sind farblos, zeigen etwas schwächere Umrisslinien als Gips und schwache positive Doppelbrechung mit gerader

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 104.

Auslöschung. Kaliumfluotantalat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 160 Teilen Wasser, während Kaliumfluoxyniobat, das sich unter denselben Umständen bildet, nur 13 Teile Wasser zu seiner Lösung erfordert. Trotz seiner geringen Löslichkeit krystallisiert das Kaliumfluotantalat recht langsam, so daß man, für einigermaßen vollständige Abscheidung, mindestens zehn Minuten Zeit zu geben hat.

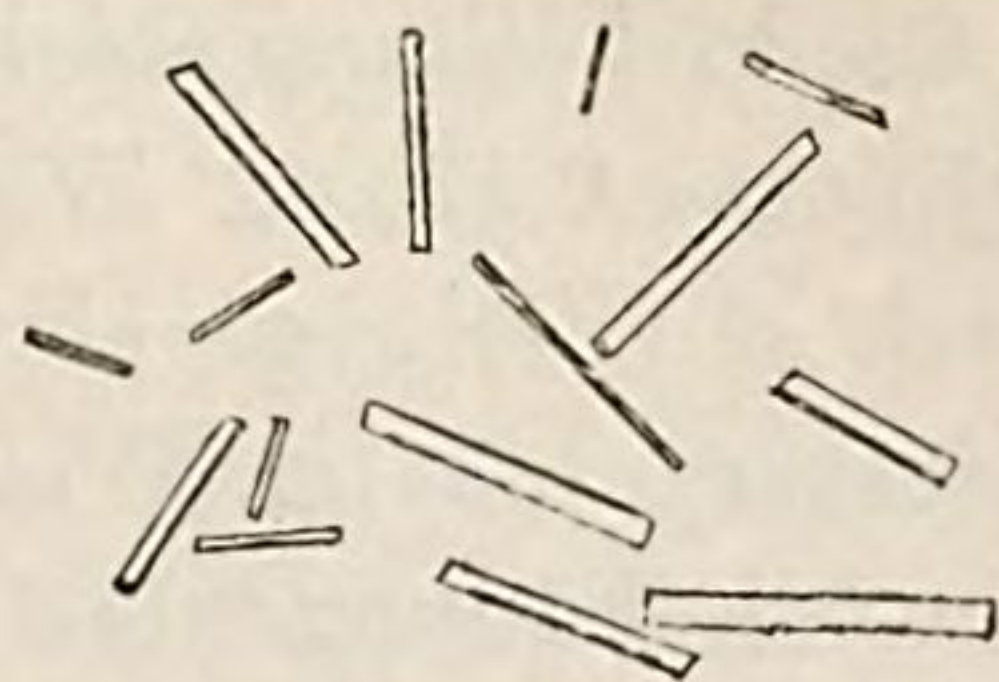


Fig. 61. Kaliumfluotantalat.
Vgr. 130.

Der Unterschied in Löslichkeit ist bei den Caesiumverbindungen weit größer, doch sind die Stäbchen des Caesiumfluotantalats zu klein für schnelle und sichere Auffindung; sie messen höchstens $1,5 \mu$.

b. Tantalsäure ist leicht mittelst Kaliumhydroxyd in Lösung zu bringen; das Natriumsalz löst sich langsamer und in geringerem Verhältnis als Natriumniobat. Sind beide Säuren in alkalischer Lösung zugegen, so fällt auf Zusatz von Ätznatron zuerst Natriumtantalat aus. Es erfordert zu seiner Lösung 490 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bei Siedhitze löst es sich in 162 Teilen Wasser. Es ist anzuraten, das Salz in siedendes Wasser zu bringen, da in kaltem Wasser viel mehr freies Alkali nötig ist, als für Niobat, um Ausscheidung von sauren Tantalaten zu verhüten, die kaum wieder in Lösung zu bringen sind. Die Formen und die optischen Eigenschaften der Krystalle des Natriumtantalats sind im wesentlichen dieselben wie die des Natriumniobats. Sie sind kleiner ($30-50 \mu$), und es treten vorherrschend hexagonale Täfelchen und Rosetten auf, in Form und Größe den Krystallen von Natriumfluosilikat gleichend, jedoch vollkommen farblos. Daneben kommen fast immer Stäbchen zum Vorschein, und diese können bei langsamer Abscheidung (Fällung mit Natriumchlorid aus einer Lösung in Kalilauge) vorherrschen. Aus diesem Grunde verdient die Reaktion a, trotz minderer Empfindlichkeit, den Vorzug. Die Krystalle des Kaliumfluotantalats werden in einer Lösung von Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur langsam angegriffen; bei gelindem Erwärmen erfolgt vollständige Zersetzung und während des Erhaltens krystallisiert Natriumtantalat aus.

Das Hydrat der Tantalsäure färbt sich mit Salzsäure und Galläpfelextrakt hellgelb. Diese Reaktion hat für mikrochemische Untersuchungen keinen Wert.

48. Wismut.

- a. Fällung als Kalium-Wismutoxalat. Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Wismut.
 b. Fällung als Rubidiumchlorobismutit, $\text{Rb}_2\text{BiCl}_5 + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,13 \mu\text{g}$ Wismut.
 c. Fällung als Kalium-Wismutsulfat, $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Wismut.
 d. Fällung als Oxychlorid, BiOCl oder als Oxyjodid. Grenze: $0,4 \mu\text{g}$ Wismut.

a. Oxalsäure bringt in Wismutlösungen einen schweren pulverigen Niederschlag hervor, welcher aus farblosen Nadelchen besteht.

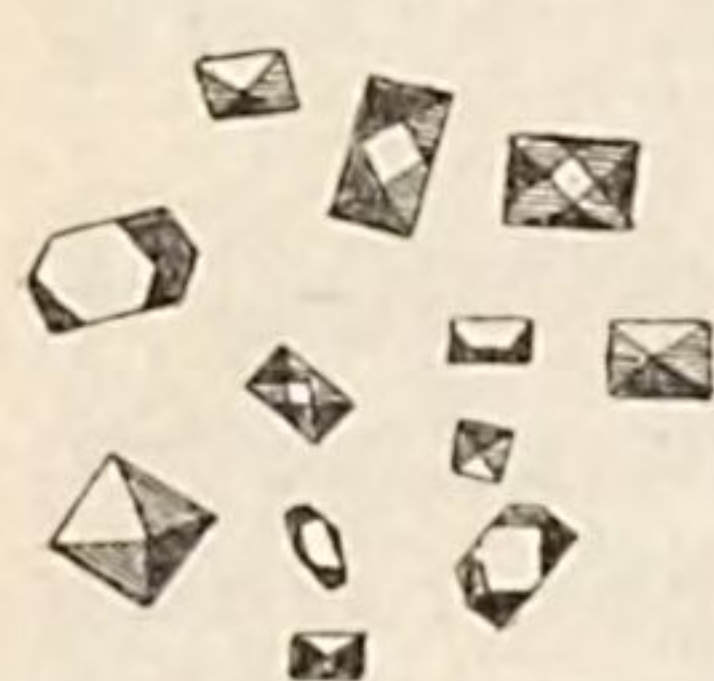


Fig. 62. Kalium-Wismutoxalat.
Vgr. 300.

Kaliumbioxalat wirkt schneller und scheidet das Wismut beinahe vollständig ab. Durch Erhitzen kann der Niederschlag in einem Übermaß von Kaliumbioxalat gelöst werden, während des Erkaltes krystallisiert dann ein Doppelsalz von Kaliumoxalat und Wismutoxalat in stark brechenden und polarisierenden oktaederähnlichen Krystallen ($6-15 \mu$), welche an Calciumoxalat erinnern. Pyramiden mit quadratischem Umriss sind isotrop; Pyramiden mit rhombischen Umriss sind stark doppelbrechend, mit diagonalen Auslöschung und nach der längeren Diagonale positiv; kurze Prismen mit Makrodoma zeigen Auslöschung und positiven Charakter nach ∞ P. Die Krystalle sind demnach scheinbar tetragonal, in Wirklichkeit gehören sie dem rhombischen System an. Die Reaktion ist bei einer Verdünnung des Wismutnitrats im Verhältnis $1:1000$ noch brauchbar, und wenn der Übergang von nadelförmigen zu pyramidalen Krystallen in Betracht gezogen wird, auch recht charakteristisch. Zur Unterscheidung von dem ähnlichen Bleioxalat dient Kaliumjodid (22, b).

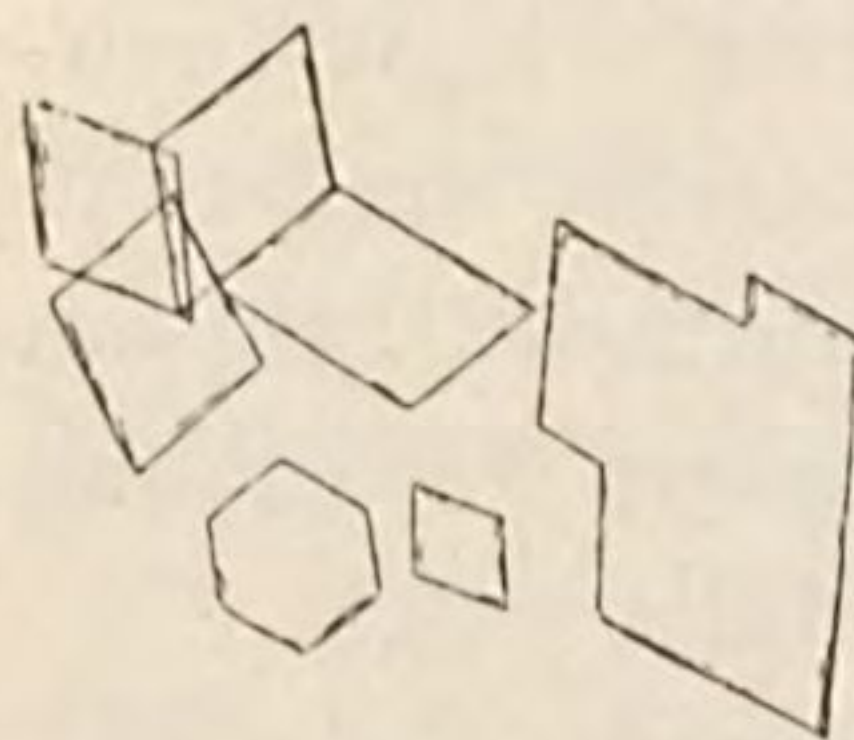


Fig. 63. Rubidium-chlorobismutit. Vgr. 130.

b. Lösungen von Wismutverbindungen in Salzsäure geben mit Rubidiumchlorid dünne farblose Tafeln von $200-300 \mu$. Es sind scharf begrenzte Rauten mit einem stumpfen Winkel von 117° und mehr oder weniger gestreckte Sechsecke. Wenn sie dem Objektträger anliegen, erscheinen sie fast isotrop, in schräger Lage und auf der Kante stehend polarisieren sie recht lebhaft. Rubidiumchlorid giebt gute Krystalle in Lösungen die mehr als $0,2\%$ Wismutnitrat enthalten. Für sehr verdünnte Lösungen und bei großem Gehalt an

freier Säure muß Caesiumchlorid angewendet werden, welches halb so große Krystalle von derselben Form hervorbringt. Diese Reaktion, welche sich der Prüfung auf Zinn in bequemer Weise anschließt, fällt besonders schön aus, wenn der wismuthaltigen Lösung ein wenig Kaliumjodid zugesetzt wird. Das Jodid reagiert langsamer als das Chlorid, jedoch sehr sicher und charakteristisch. Der Probetropfen liefert bis zu völligem Eintrocknen mennigrote bis blutrote Leisten, Rauten und Sechsecke, kleiner als die Krystalle der Chlorverbindung.

c. Die Eigenschaften des Kalium-Wismutsulfats sind unter 1, c beschrieben. Die Reaktion erfordert zu sicherem Gelingen eine stärkere Konzentration des Probetropfens als die Reaktion a (0,2% Wismutnitrat), sie ist aber von allgemeinerer Anwendbarkeit, da sie durch die Anwesenheit anderer Elemente kaum beeinträchtigt wird. Bei der Ausführung Sorge man für genügende Konzentration und hüte sich vor einem großen Übermaß von Schwefelsäure, sowie vor Verwechslung mit viel größeren Sechsecken von Wismutsulfat, die bisweilen am Rande auftreten.

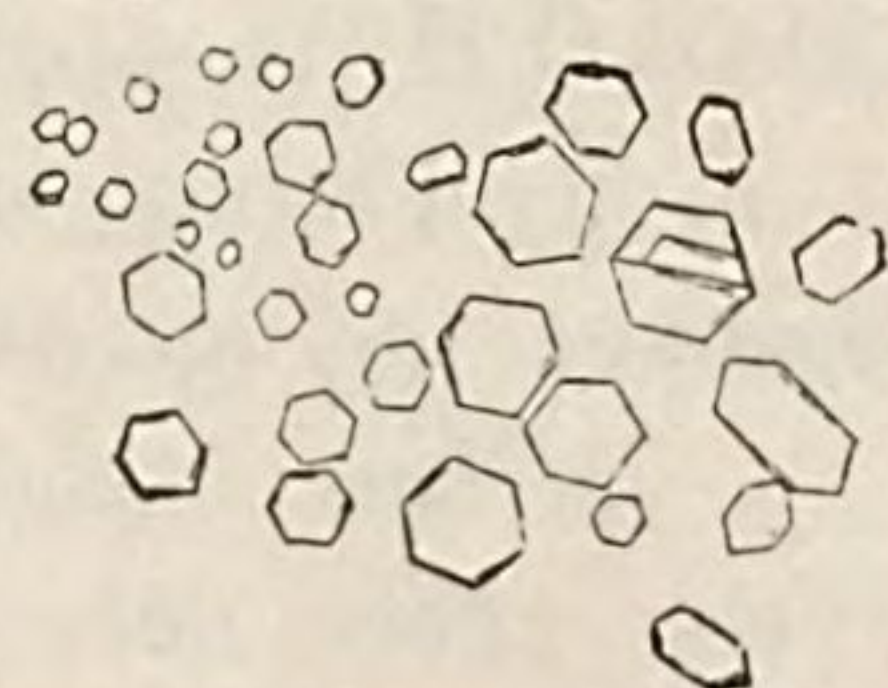


Fig. 64. Kalium-Wismutsulfat. Vgr. 130.

d. Fällung des Wismuts als Arseniat und Zersetzung von Wismutnitrat mittelst Wasser, beide von Haushofer¹⁾ als mikrochemische Reaktionen für Wismut aufgeführt, sind nicht zu empfehlen. Sie erfordern oft recht lange Zeit und geben unklare Bilder. Die Zersetzung des Wismutnitrats durch Wasser kann für Scheidungen gute Dienste leisten. Wo möglich verwende man das Chlorid, dessen Zersetzung auch in Gegenwart von ziemlich viel freier Salzsäure zustande kommt. Die auffallendste Reaktion erhält man mit Wismutjodid. Ein kleiner Zusatz von einem löslichen Jodid bringt in sauren Lösungen von Wismut eine tintenähnliche Trübung hervor, welche sich im Übermaß des Reagens mit dunkelgelber Farbe löst. Diese Lösung wird durch Wasser zersetzt; es entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher durch Erhitzen in der gelblichen Flüssigkeit eine rotbraune Farbe annimmt. In Gegenwart von Antimon ist der Niederschlag dunkelrot, wenn Zinn zugegen ist, geht seine Farbe in das Orangerot. Hatte man zu viel Kaliumjodid zugesetzt, so bleibt viel Wismut in Lösung; in diesem Fall bringt ein Körnchen Bleiacetat

¹⁾ Mikrosk. Reakt. S. 138.

einen dunkelroten Niederschlag hervor, in sehr verdünnten und stark angesäuerten Lösungen erst im Laufe des Abdampfens. Die Fällung kann alsdann durch Zusatz von Wasser zu Ende geführt werden.

49. Antimon.

a. Fällung als Caesiumchloroantimonit, $\text{Cs}_2\text{SbCl}_5 + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,16 μg Antimon.

b. Fällung als Antimonyloxalat, $\text{SbOHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Grenze: 1 μg Antimon.

c. Fällung als Barium-Antimonyltartrat, $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot (\text{SbO})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 1 μg Antimon.

d. Fällung als Natriumantimoniat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Grenze: 0,5 μg Antimon.

a. Man verfähre in derselben Weise wie für Wismut (48, b). Wenn neben dem Antimon auch Wismut in größerer Menge zugegen

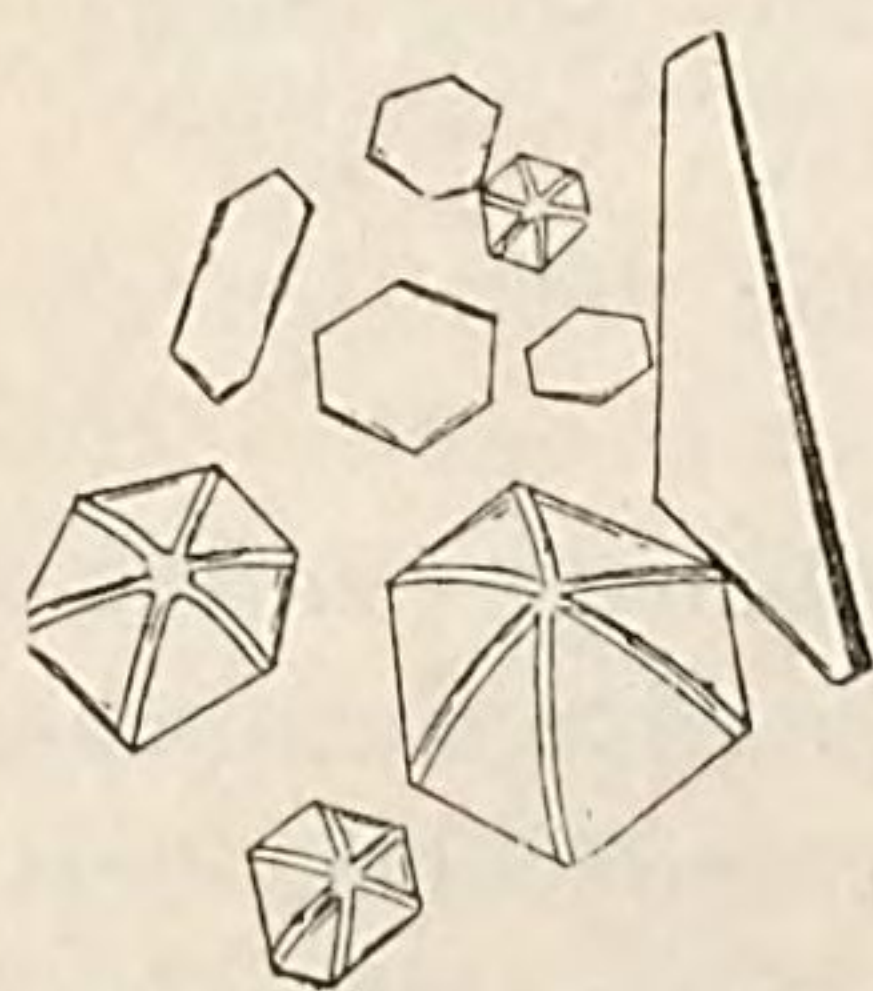


Fig. 95. Caesiumchloroantimonit. Vgr. 130.

ist, so fällt dieses vor dem Antimon aus. Die Krystalle des Caesiumchloroantimonits erreichen 80 μ , mit Rubidiumchlorid kann man Krystalle von 300 μ erhalten, doch wird die Krystallisation der Rubidiumverbindung durch Salzsäure stark verzögert und kann durch reichlichen Zusatz von Säure gänzlich verhindert werden. Die Krystalle sind dünne farblose sechsseitige Blättchen, mit Winkeln von 118° und 122° , schwächer umrandet und schwächer polarisierend als die der analogen

Wismutverbindung. Anwendung von löslichen Jodiden vermehrt die Empfindlichkeit und giebt lebhaft orangefarbene Krystallblättchen. Da die Antimonverbindung aus verdünnter Salzsäure erheblich später zur Krystallisation kommt, als die Wismutverbindung, entstehen keine Mischkrystalle und kommt der Unterschied der Farben in gemischten Lösungen zur vollen Geltung.

b. Oxalsäure und Kaliumbioxalat verwandeln Antimonhydroxyd und Antimonylchlorid in durchscheinende Büschel und feinfaserige Pinsel von Antimonyloxalat. Das Oxalat löst sich ziemlich leicht in Salzsäure; durch Wasser wird es unverändert aus dieser Lösung ge-

¹⁾ Streng, N. Jahrb. f. Mineral. 1885, I, 53.

²⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 14.

fällt. Diese Reaktion ist nicht besonders empfindlich, aber leicht auszuführen, und falls nur Antimon vorliegt auch charakteristisch. Sind Zinn, Wismut und Blei zugegen, so kann sie durch diese verdeckt werden.

c. Die Eigenschaft der Weinsteinsäure, Antimonhydroxyd und Antimonylchlorid zu lösen und die Zersetzung saurer Lösungen durch Wasser zu verhindern, kann für die Scheidung des Antimons von Wismut benutzt werden. Die Lösung wird nach a mit Salzsäure und Caesiumchlorid geprüft. Antimonylchlorid kann auch durch Kochen mit Wasser und Bariumtartrat in Lösung gebracht werden, wobei das unter 19, d beschriebene Doppeltartrat entsteht. Diese Reaktion ist umständlicher als die unter a beschriebene und weniger empfindlich. Will man nach der von Streng gegebenen Vorschrift das Antimon vorher als Sulfid abscheiden, so ist der Nachweis als Barium-Antimonyltartrat zuverlässig und charakteristisch.

d. Man schmelze am Platindraht bei heller Rotglühhitze mit dem fünffachen Volumen Salpeter bis die Hälfte desselben verdampft ist. Aus der Schmelze kann der größte Teil der leichtlöslichen Alkalisalze mit kaltem Wasser ausgezogen werden. Der Rückstand wird mit Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd bis zu möglichst vollständiger Lösung gekocht und der geklärten Flüssigkeit ein Körnchen Natriumchlorid zugesetzt. Aus konzentrierten Lösungen erhält man farblose linsenförmige Gebilde (20—50 μ), mit schwacher negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung; aus verdünnten Lösungen krystallisieren größere tetragonale Prismen, meistens die Kombination $\infty P \infty . P$ zeigend. Wenn die Krystallbildung zu lange auf sich warten läßt, so kann sie durch ein Tröpfchen Alkohol und durch Reiben mit dem Platindraht beschleunigt werden. Diese Reaktion ist umständlich, findet aber dennoch häufige Anwendung, weil mittelst derselben kleine Mengen von Antimon neben den meisten Metallen und auch neben Zinn, Arsen und Wismut mit Sicherheit gefunden werden können. Sie gestattet keine Verwechslung, außer mit Niob (46, a).

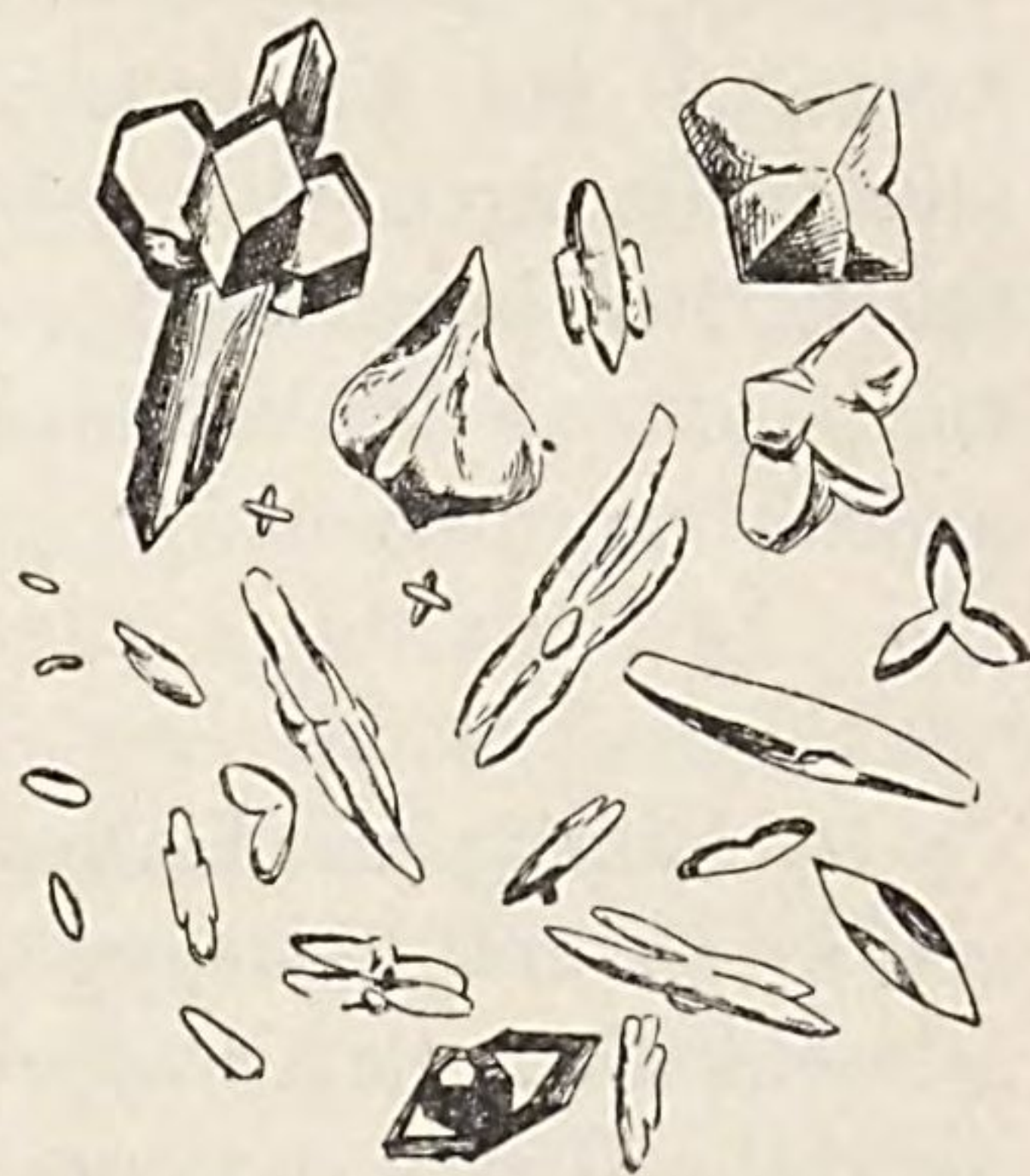


Fig. 66. Natriumantimoniat. Vgr. 130.

50., 51. Arsen.**50. Arsensesquioxyd.**

a. Fällung aus alkalischer Lösung als As_2O_3 . Grenze: $0,14 \mu\text{g}$ Arsen = $0,2 \mu\text{g As}_2\text{O}_3$.

a. Verdunstung ammoniakalischer Lösungen giebt keine brauchbaren Krystalle. Ebenso wurden mit Sublimation und mit Auflösung in heißer Salzsäure keine guten Resultate erzielt. Dagegen wurden gut ausgebildete Oktaëder ($5\text{--}10 \mu$) durch Übersättigung von alkalischen Lösungen mit Salpetersäure erhalten. Als Lösungsmittel dient Kalilauge, die in möglichst kleiner Menge angewendet werden muß; nach dem Zusatz der Säure wird der Probetropfen durch gelindes Erhitzen konzentriert. Die meisten und größten Krystalle entstehen am Rande des Tropfens. Sie sind farblos, stark lichtbrechend. Schwefelwasserstoff reagiert recht langsam auf dieselben; nach einigen Minuten erscheinen sie lichtgelb gefärbt, ohne an Durchsichtigkeit verloren zu haben. Silberarsenit ist mehrfach für den Nachweis von Arsen in Vorschlag gebracht worden. Es wird aus gemischten wässrigen Lösungen von Silbernitrat und Arsensesquioxyd durch Zusatz von sehr wenig Ammoniak gefällt, in Gestalt spitzer Rauten und Nadeln (30μ) von schwefelgelber Farbe. Das Gelingen dieser Reaktion ist unsicher, weil die Verbindung durch ein kleines Übermaß von Ammoniak und auch durch Ammoniumsalze aufgelöst wird.

51. Arsensäure.

a. Fällung als Ammonium-Calciumarseniat, $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,035 \mu\text{g}$ Arsen.

b. Fällung als Ammonium-Arsenimolybdat, $\text{NH}_4\text{AsO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,22 \mu\text{g}$ Arsen.

a. Arsensesquioxyd, Arsenide u. s. w. werden am besten durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert. Will man die Arsensäure als Calciumverbindung fällen, so ist ein großes Übermaß von Salzsäure nachteilig, weil Ammoniumchlorid ein Lösungsmittel für Ammonium-Calciumarseniat ist. Soll ein Magnesiumsalz als Fällungsmittel dienen, so fällt diese Vorsichtsmaßregel weg. Die Lösung von Arsensäure wird mit Ammoniak übersättigt, gelinde erwärmt und ein Körnchen Calciumacetat zugesetzt. Die Fällung verläuft schneller als die der Magnesiumverbindung. Die Krystalle gehören demselben

rhombisch-hemimorphen Typus an, wie die des Ammonium-Magnesiumphosphats, sie sind indessen schwächtiger und um ein Drittel länger. Aus sehr verdünnten Lösungen fallen vorwiegend Stäbchen von $15\ \mu$, an welchen der hemimorphe Habitus zurücktritt. Diese Reaktion ist eben so empfindlich wie die mittelst Magnesiumsalzen, dabei hat sie den Vorzug, daß sie Verwechselung von Phosphor mit Arsen ausschließt. Eine schwache Seite ist bereits angedeutet, die Löslichkeit des Ammonium-Calciumarseniats in Gegenwart von Ammoniumchlorid; ein anderer Übelstand ist die Neigung des Calciums mit einer großen Zahl

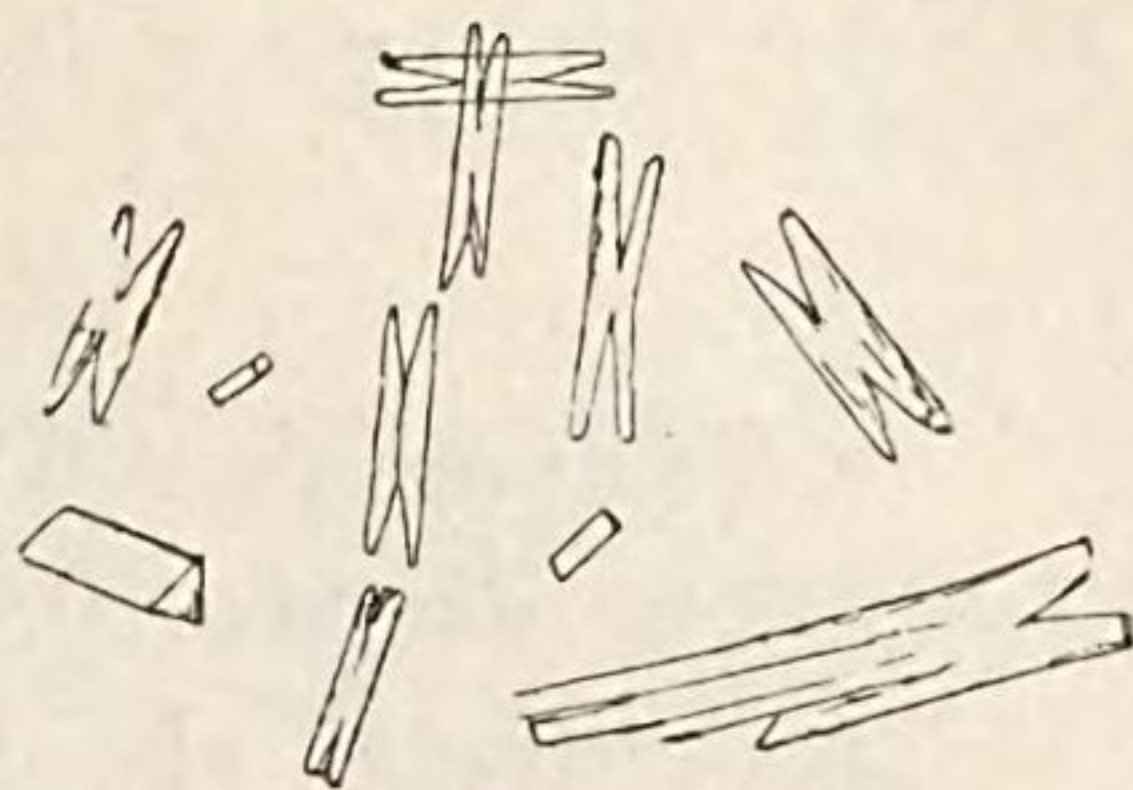


Fig. 67. Ammonium-Calcium-arseniats. Vgr. 130.

von Säuren unlösliche Verbindungen einzugehen, wodurch die Reaktion unbrauchbar gemacht wird, wenn lösliche Karbonate, Oxalate und Molybdate (51, b) in beträchtlicher Menge zugegen sind. In derartigen Fällen muß Zink an Stelle von Calcium angewendet werden. Die Ausführung des Versuches ist dann etwas schwieriger, das Ergebnis aber eben so entscheidend wie bei Anwendung von Calciumsalzen. Die Krystalle des Ammonium-Zinkarseniats haben dieselbe Form wie die der analogen Calciumverbindung.

b. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Ausscheidung von Ammoniumarsenimolybdat so langsam, daß auf diesem Wege eine annähernde Scheidung von Arsen und Phosphor erreicht werden kann. Aus Lösungen, die stark mit Salpetersäure angesäuert sind, wird Phosphorsäure durch reichlichen Zusatz von Ammoniummolybdat schon bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, doch verlangsamt sich die Fällung gegen das Ende in solchem Maße, daß mit den letzten Anteilen der Phosphorsäure auch etwas Arsensäure in den Niederschlag gelangt; zudem ist die Reaktion a, welche nicht auf Scheidung abzielt, aber jede Verwechselung ausschließt, ungleich empfindlicher. Erwärmung auf $40-50^\circ$ ist ausreichend um die Fällung von Arsenimolybdat herbeizuführen; Erhitzen auf 100° ist nicht allein überflüssig, sondern verwerflich, weil es Abscheidung von Silicomolybdat herbeiführen kann, wenn Ammoniumsalze in beträchtlicher Menge zugegen sind. Das Ammoniumarsenimolybdat gleicht in Form und Farbe vollkommen dem unter 1, b beschriebenen Kaliumphosphomolybdat und ist unter dem Mikroskop auch nicht von Ammoniumsilicomolybdat zu unterscheiden. Außerdem ist noch zu bemerken,

daß Vanadin und Wismut in dem Niederschlag von Ammonium-arsenimolybdat versteckt sein können, weil dieselben unter gleichen Umständen wie das Arsen komplexe Molybdate von derselben Form und Farbe bilden. Bei alledem ist die Reaktion von Wert, weil sie Fällung der Arsensäure aus stark sauren Lösungen ermöglicht.

52. Phosphor.

a. Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 0,008 μg Phosphor.

b. Fällung als Ammoniumphosphomolybdat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,015 μg Phosphor.

a. Diese Reaktion ist durch ungewöhnliche Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit ausgezeichnet und besonders geeignet für Phosphorverbindungen, welche durch Schmelzen mit Alkali angeschlossen sind. Setzt man der schmelzenden Masse ein wenig Kaliumcyanid zu, so wird durch Verflüchtigung des Arsens Verwechslung von Phosphorsäure mit Arsensäure unmöglich gemacht. In Lösungen kann Arsensäure durch Reduktion mittelst Schwefelsäure und Natriumsulfit unschädlich gemacht werden. Man hat hierbei etwa fünf Minuten lang gelinde zu erwärmen. Die Eigenschaften des Ammonium-Magnesiumphosphats sind unter 8, a beschrieben. Das Verfahren bei der Ausführung der Reaktion erleidet eine kleine Abänderung, wenn Schmelzung mit Alkali zur Anwendung kam. Neben einen Tropfen des Wasserauszeuges bringt man einen Tropfen Wasser, in welchem Ammoniumchlorid und ein wenig Magnesiumacetat gelöst wird. Man erwärmt nun den Objektträger und bringt die beiden Tropfen durch Hinzufügen eines Tröpfchens Ammoniak zum Zusammenfließen.

b. Sehr geeignet für saure Lösungen, aus welchen Ammoniak unlösliche Phosphate fällen würde, und besonders wertvoll für die Untersuchung von Schliffpräparaten. Als Reagens dient eine Lösung von Ammoniummolybdat in einem Übermaß von warmer verdünnter Salpetersäure. Die Lösung muß klar sein, und darf, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend²⁾, keine gelben Krystallkörner absetzen. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur.

¹⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 32.

²⁾ Bei Siedhitze entsteht leicht, durch oberflächliche Zersetzung des Glases, ein wenig Silicomolybdat.

Sie wird durch Erwärmen beschleunigt, doch läuft man hierbei Gefahr, Arsenimolybdat zu erhalten, wenn vorhandene Arsensäure nicht vorher zu Sesquioxyd reduziert wurde (51, b) und, wenn viel Ammoniumchlorid zugegen ist, auch Silicomolybdat. Die krystallinen Körner des gelben Niederschlages von Ammoniumphosphomolybdat haben dieselbe Größe, Form und Farbe wie die der analogen Kaliumverbindung (1, b). — Auf Schliffen von Gesteinen, die auf Apatit oder Phosphorit untersucht werden sollen, giebt eine Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure recht scharf lokalisierte Reaktion, wenn mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht gearbeitet wird. Das Reagens muß mit möglichst hohem Gehalt an Molybdat und Salpetersäure bereitet werden, um ohne Anwendung von Wärme genügend starke Reaktion zu erhalten. Durch Erwärmen kann der Erfolg in zwiefacher Weise unsicher gemacht werden. Strömungen in der Flüssigkeit können die Lokalisierung der Reaktion stören, und bei stärkerem Erhitzen kann Silicomolybdat gebildet werden, da bei Siedhitze selbst Orthoklas der Einwirkung von starken Säuren nicht widersteht.

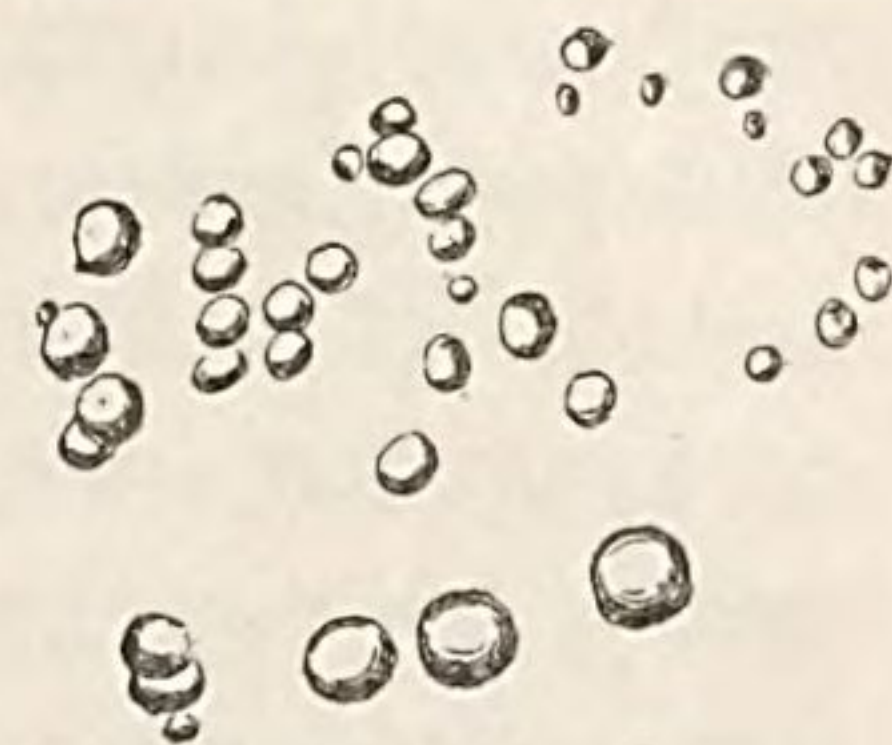


Fig. 68. Kaliumphosphomolybdat. Vgr. 120.

53. Stickstoff.

a. Nachweis von Nitriten durch Bildung von Jodamylum.
Grenze: 0,25 μ g Salpetersäure.

b. Fällung von Ammoniak als Chloroplatinat, NH_4PtCl_6 .¹⁾
Grenze: 0,1 μ g Ammoniak.

c. Fällung von Cyan als Ferriferrocyanid, $\text{Fe}_4 \cdot 3\text{Fe}(\text{CN})_6$.
Grenze: 0,07 μ g Cyan.

a. Die Reduktion von Nitraten zu Nitriten kann auf nassem Wege mittelst Magnesium bewerkstelligt werden. Die Operation läßt sich auf dem Objektträger ausführen. Man erwärmt die neutrale Lösung zwei oder drei Minuten lang mit ein wenig Magnesiumpulver, unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Weit wirksamer ist Reduktion auf trockenem Wege. Man bedient sich hierzu eines dünnen Drahts von Eisen oder Nickel, welcher zu einer Öse umgebogen ist, die durch Eintauchen in eine Lösung von Ammonium-Zinkchlorid und

¹⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 29.

nachher in geschmolzenes Blei mit letzterem Metall überzogen wird. Das Nitrat erhält man in dieser Öse in gelindem Glühen bis das Blei sich mit einem gelben Häutchen bedeckt hat. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt und mit ein wenig Kaliumjodid und einigen Stärkekörnchen geprüft (62, f). Ist Eisen oder Mangan zugegen, so muß mit großer Vorsicht gearbeitet werden. In diesem Fall ist die folgende Reaktion vorzuziehen.

b. Wünscht man bei dem Nachweis von Ammoniak die Destillation zu umgehen, so steht dafür die bekannte Reaktion von Mercurichlorid gegen Ammoniumsalze in Gegenwart von freiem Alkali zur Verfügung, sowie Umkehrung der Reaktionen auf Magnesium und Phosphorsäure. Mercurammoniumchlorid ist ein weißes Pulver; die Reaktion, welche noch $0,05 \mu\text{g}$ Ammoniak anzeigt, ist deshalb für mikrochemische Untersuchungen nicht zu empfehlen. Dasselbe gilt für Nessler's Reagens, welches gelbe Flocken liefert. Die Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat liefert bei richtiger Ausführung charakteristische Krystalle, welche bei genügender Vergrößerung stets wahrgenommen und mit Sicherheit erkannt werden können. Für den vorliegenden Fall wird zu dem Probetropfen sehr wenig Magnesiumacetat gebracht und neben denselben ein Tropfen Wasser gesetzt, worin Natriumphosphat und Natriumbikarbonat gelöst wird.¹⁾ Nach gelindem Erwärmen bringt man die beiden Tropfen zum Zusammenfließen. Ist Calcium zugegen, so hat man statt des Natriumbikarbonats Natriumhydroxyd zu nehmen, wird nun aber schwerlich Flocken von Magnesiumhydroxyd vermeiden können. Man kann denselben Grad von Empfindlichkeit erreichen, wie mit Mercurichlorid. Die Destillation von Ammoniak kann auf dem Objektträger ausgeführt werden. Der Probetropfen wird nach Zusatz von ein wenig Salzsäure abgedampft und um den Rückstand ein Ring aus Eisen- oder Nickeldraht von 1,5 mm Dicke gelegt. Aus einem Stück dicken Filtrierpapier wird ein Scheibchen geschnitten, etwas kleiner als der Ring, und auf einem Deckglase oder einem kurzen Objektträger wird ein Tröpfchen verdünnter Salzsäure ausgebreitet. Nun wird auf den Rückstand in dem Ring ein Tropfen starker Natronlauge gebracht, das Papierscheibchen

¹⁾ Mit viel Magnesiumsalz und Natriumphosphat kann man ein schön krystallisierendes Magnesiumphosphat erhalten, in Gestalt von Sternen dünner monokliner Prismen, ähnlich den Sternen von Manganooxalat, 10, a, Fig. 15.

aufgelegt, welches durch Aufsaugen der Flüssigkeit Spritzen verhindern soll, das Deckglas wird auf den Ring gebracht und auf dasselbe ein Tropfen Wasser oder Alkohol zur Kühlung. Man erwärmt den Objektträger über einer recht kleinen Flamme, bis sich um den Tropfen verdünnter Säure unter dem Deckglase ein feiner Beschlag zeigt. Benutzt man statt des Objektträgers ein Platinlöffelchen, so fällt der Ring weg, und zum Aufsaugen der Flüssigkeit dient ein Flöckchen Asbest oder ein ausgeglühtes Stückchen dünner Asbestpappe. In dieser Form kann das Verfahren auch zum Aufsuchen von Nitraten angewendet werden. Der Stickstoff derselben wird als Ammoniak ausgetrieben, wenn man mit der Natronlauge feine Feilspäne von Zink zusetzt. Man erreicht damit denselben Grad von Empfindlichkeit, wie mit der Reduktion zu Nitrit. Hat man das Ammoniak abdestilliert, so können dieselben Reagentien, wie für Kalium (1, a, b, c) in Anwendung kommen. Meistens wird man dem Platinichlorid den Vorzug geben. Die Krystalle des Ammoniumchloroplatinats gleichen in jeder Hinsicht denen der Kaliumverbindung (1, a).

c. Die meisten Cyanide können durch Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt werden. In diesem Fall genügt es, die stark alkalische Flüssigkeit mit einer Mischung von Ferro- und Ferrichlorid zu erwärmen. Man darf nicht viel von dem Reagens zusetzen, um nicht zu Ende der Reaktion eine durch Ferrichlorid gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, auch muß die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Eisensalze stark alkalisch bleiben. Nach dem Erwärmen wird, ohne dabei den Niederschlag aufzurühren, ein Übermaß von Salzsäure zugefügt. In dem Maße wie sich das Eisenhydroxyd löst, kommen nun die blauen Flocken der Cyanverbindung zum Vorschein. Mercuricyanid erfordert Reduktion auf blankem Eisen unter Zusatz von starker Kalilauge; Berührung mit metallischem Platin wirkt hierbei beschleunigend.

54. Schwefel.

a. Fällung als Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.¹⁾ Grenze: 0,2 μg Schwefel.

b. Fällung als Caesiummalaun, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Grenze: 0,12 μg Schwefel.

¹⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 32.

²⁾ Behrens, Mikroch. Meth. S. 32.

c. Fällung als Bleisulfat, PbSO_4 . Grenze: $0,006 \mu\text{g}$ Schwefel.

a. Sulfide müssen mit Natriumkarbonat und Salpeter, unlösliche Sulfate mit Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und die Lösung vor dem Zusetzen der Reagentien schwach sauer gemacht werden. Ein Übelstand dieses Verfahrens ist die Einführung einer ansehnlichen Quantität von Alkalisalzen; sollen dieselben bei der Untersuchung von Sulfiden oder von schwefelhaltigen Metallen vermieden werden, so kann man in vielen Fällen durch Anwendung von rauchender Salpetersäure zum Ziel gelangen. Bei Anwendung von Salpetersäure ist man nicht immer gegen das Entweichen von Schwefelwasserstoff gesichert, dagegen scheint eine Lösung von Brom in Salzsäure ein einwurfsfreies Lösungsmittel zu sein. Die Fällung von Calciumsulfat (21, a) wird durch freie Salzsäure stark beein-

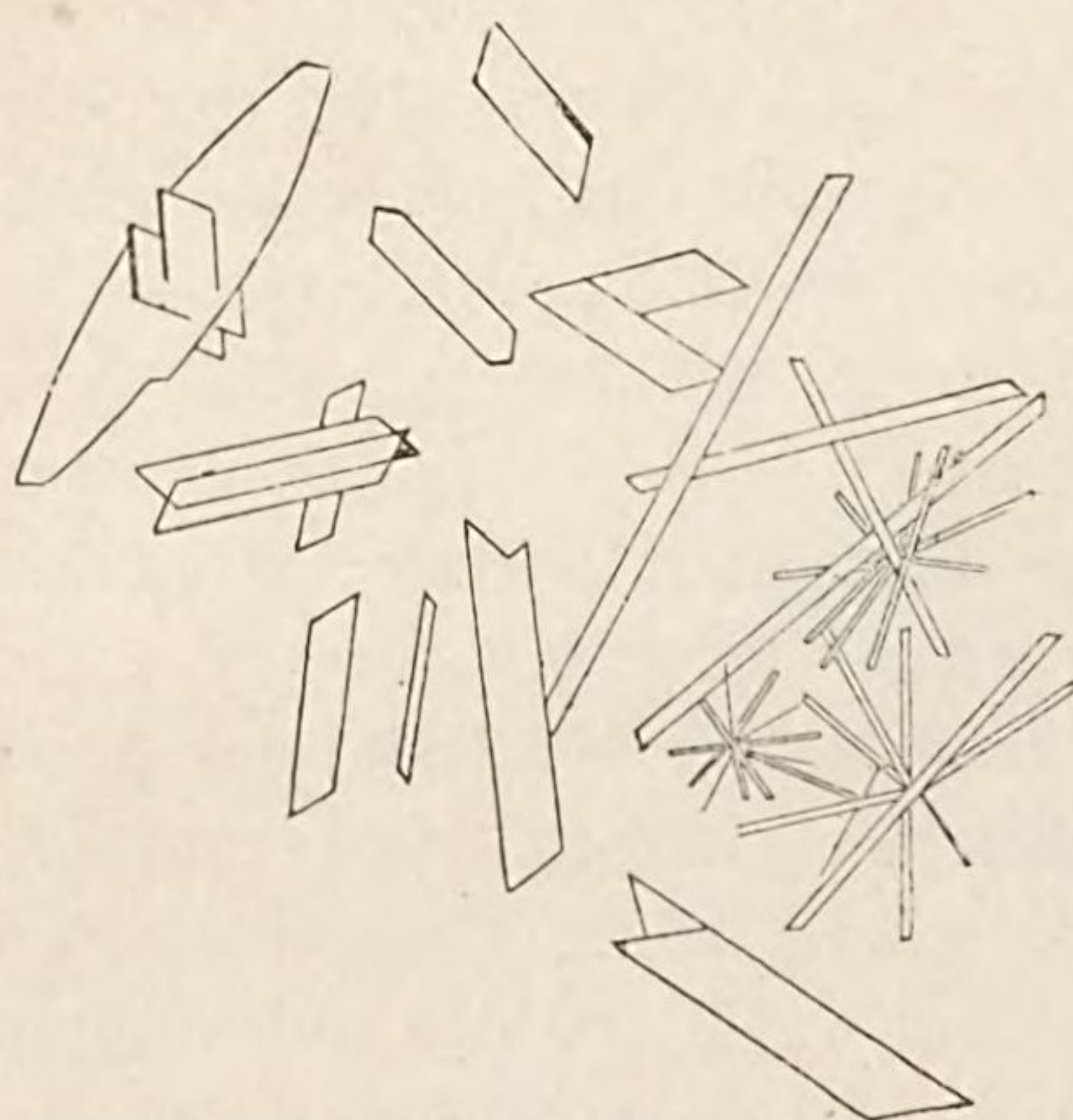


Fig. 69. Calciumsulfat. Vgr. 200.

trächtigt und die Krystalle fallen dünn und nadelförmig aus. Weniger schädlich ist Salpetersäure, am wenigsten Essigsäure. Man verwendet deshalb Calciumacetat als Reagens und läßt, wenn die Reaktion ausbleibt, oder wenn nadelförmige Krystalle auftreten, einen Zusatz von Ammoniumacetat folgen. Normale Krystalle von Gips haben eine Länge von $40-60 \mu$ und die Form schiefer Prismen oder Schwalbenschwanz-Zwillinge. Die Grenze sofortiger Reaktion liegt bei einer

Verdünnung von 1 Teil Na_2SO_4 auf 400 Teilen Wasser. Ist man genötigt, stark zu konzentrieren, so können groÙe Mengen von Alkalisalzen störend werden. Über den störenden Einfluß von Ferri-chlorid s. 21, a.

b. Die Prüfung auf Schwefelsäure mittelst Caesiumchlorid und Aluminiumnitrat ist umständlicher als die Reaktion a, dafür giebt sie grössere Krystalle und weiter gehende Empfindlichkeit. Ihre Überlegenheit macht sich vor allem in verdünnten und stark mit Alkalisalzen beladenen Lösungen geltend; sie ist nicht durch einen höheren Grad von Schwerlöslichkeit oder Krystallisationsfähigkeit bedingt, da die Grenze sofortiger Reaktion auch hier bei 400facher Ver-

dünnung des Na_2SO_4 gefunden wird, sie ist vielmehr eine Folge der Gröfse und der charakteristischen Form, welche die Krystalle des Caesiumalauns sogleich ins Auge fallen läfst. Im übrigen s. 42, a.

c. Für sehr verdünnte und verunreinigte Lösungen ist Fällung mit Bleiacetat zu empfehlen. Hier wird die Grenze sofortiger Reaktion bei 40,000facher Verdünnung von Na_2SO_4 erreicht. Diese Reaktion ist etwas umständlich und erfordert 300fache Vergrößerung und einen geübten Beobachter. Dennoch ist sie wertvoll wegen ihrer großen Empfindlichkeit und wegen ihrer Anwendbarkeit in Gegenwart starker Säuren.

Will man anorganische Reagentien vermeiden, so empfiehlt sich die Fällung mit Benzidinchlorhydrat. Benzidinsulfat krystallisiert in farblosen Nadeln und Blättchen ($50-150 \mu$) mit gerader Auslöschung und starker positiver Doppelbrechung. Freie Essigsäure ist unschädlich. Grenze: $0,018 \mu\text{g S}$.

55. Selen.

a. Reduktion von Selendioxyd mittelst Magnesium. Grenze: $0,1 \mu\text{g Selen}$.

b. Reduktion mittelst Stannochlorid. Grenze: $0,5 \mu\text{g Selen}$.

c. Fällung als Selenjodid, SeJ_4 . Grenze: $1 \mu\text{g Selen}$.

a. Reduktion einer Lösung von Selendioxyd mittelst einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd¹⁾ erfordert viel Zeit und führt zu starker Verdünnung. Streng giebt dem entsprechend einen sehr niedrigen Grenzwert an — $20 \mu\text{g Selen}$. Durch Anwendung von Zink oder Magnesium als Reduktionsmittel von Lösungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten, kann die Empfindlichkeit um mehr als das hundertfache gesteigert werden. Der hohe Grad von Empfindlichkeit ist überraschend, da das Endprodukt der Reaktion ein Element ist, nicht eine Verbindung von grossem Molekularvolumen, wie in den Fällen von Doppelphosphaten und Tripelnitriten. Die Ursache ist wesentlich in dem Umstand zu suchen, dass zusammenhängende Krusten oder Abformungen von Selen um die Metallspäne gebildet werden. Nach einigen Minuten kann das überschüssige Metall durch Salzsäure aufgelöst werden, es bleiben dann rote durchscheinende Hohlkörper zurück. Enthält der Probetropfen weniger als $0,02\%$ Selen, so entstehen nur rote Flocken.

b. Stannochlorid reduziert Selen aus Lösungen, die viel freie

¹⁾ Streng, N. Jahrb. f. Miner. 1886, I, 51.

Salzsäure enthalten; jedoch wird unter diesen Umständen kaum ein Viertel der Empfindlichkeit von Reaktion a erreicht. Die Reaktion ist demungeachtet von Wert wegen ihres schnellen Verlaufs und der charakteristischen hochroten Farbe des pulverigen Niederschlages.

c. Aus demselben Grunde verdient die Fällung mit Kaliumjodid beachtet zu werden. In Lösungen von Seleniaten entsteht kein Niederschlag, es sei denn, daß sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden sind. Ebenso erfolgt keine Fällung in neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Selendioxyd. Auf Zusatz von Salzsäure färbt die Flüssigkeit sich gelb, als ob Wismut zugegen wäre; ein rauchiger Anflug breitet sich vom Rande nach der Mitte aus und nach kurzer Zeit bildet sich ein pulveriger bräunlich roter Niederschlag von Selentetrajodid. Derselbe ist flüchtiger als ein Niederschlag von reinem Selen; Sublimate von beiden Substanzen sind nach dem Ansehen nicht zu unterscheiden. Mit einem Übermaß von Kalium- oder Natriumjodid entstehen in salzsauren Lösungen von Selendioxyd orangerote bis blutrote Leisten und Tafeln, welche mit Antimonjodid verwechselt werden können. Sie werden durch Wasser unter Abscheidung von rotem Selentetrajodid zersetzt.

Wenn etwas größere Quantitäten ($20 \mu\text{g}$ Se und darüber) zur Verfügung stehen, so ist es ganz thunlich, aus Selenschlamm und aus stark verunreinigten Niederschlägen von Selen oder Selentetrajodid das Selen auf dem Wege der Sublimation abzuscheiden. Das Erhitzen geschieht auf einem schmalen Streifen Blech oder auf einem platt geschlagenen Draht; zum Auffangen dient ein Deckglas, welches nicht gekühlt zu werden braucht und in der Pinzette über den Draht gebracht wird. Behufs weiterer Prüfung löst man einen Teil des Sublimats mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat und fällt nach 55, b.

Selensäure und lösliche Seleniate reagieren auf Lösungen von Calciumsalzen in derselben Weise wie lösliche Sulfate. Die Krystalle von $\text{CaSeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ werden durch Salzsäure erst nach wiederholtem Abdampfen zersetzt.

56. Tellur.

a. Reduktion von Tellurdioxyd mittelst Magnesium. Grenze: $6 \mu\text{g}$ Tellur.

b. Fällung als Caesiumchlorotellurit, Cs_2TeCl_6 . Grenze: $0,3 \mu\text{g}$ Tellur.

c. Fällung als Tellurjodid, TeJ_4 . Grenze: $0,6 \mu\text{g}$ Tellur.

a. Die Reduktion von Tellurdioxyd mittelst Schwefeldioxyd¹⁾ leidet an denselben Übelständen, wie die des Selendioxyds. Reduktion mittelst Zink oder Magnesium liefert dünne Häutchen, welche das Licht mit dunkel graubrauner Farbe durchlassen. Selen kann sich in diesen Häutchen verstecken, in beträchtlicher Menge, und kann auch nicht durch Sublimation daraus abgeschieden werden. Andererseits kann Tellur durch Arsen verdeckt werden.

b. Aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Tellurdioxyd in Salzsäure setzen sich nach Zufügung von Caesiumchlorid citrongelbe durchsichtige Oktaëder (10—30 μ) von Caesiumchlorotellurit ab. Sie zeigen schwächere Lichtbrechung als das Chloroplatinat und werden durch Wasser zersetzt. Von Chlorostannat und Chloroplatinat sind sie außerdem durch ihr Verhalten gegen Kaliumjodid zu unterscheiden: Chlorostannat wird gelb gefärbt, Chloroplatinat wird langsam dunkel gefärbt, Chlorotellurit färbt sich augenblicklich schwarzbraun. An freier Luft werden Krystalle von Caesiumchlorotellurit durch Wasseranziehung trübe; auch lassen sie sich nicht aus Wasser umkrystallisieren, dagegen geht das Konzentrieren und Umkrystallisieren leicht von statten, wenn ziemlich viel Salzsäure zugesetzt wurde.

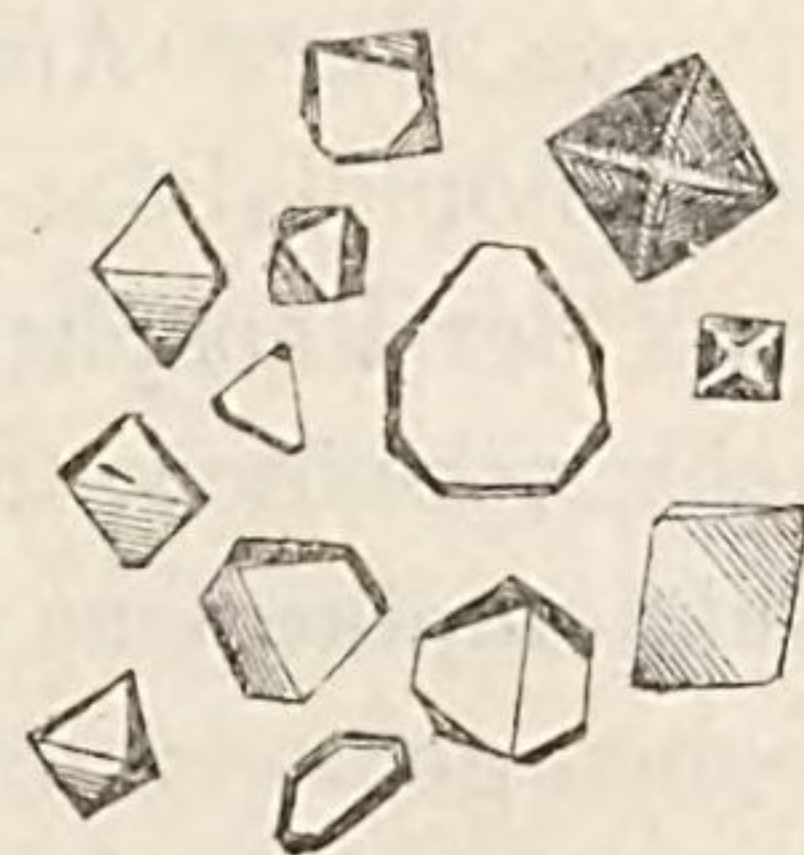


Fig. 70. Caesiumchlorotellurit. Vgr. 130.

c. In alkalischen Lösungen von Tellurdioxyd bringt Kaliumjodid keine Veränderung hervor. Salzsäure färbt solche Lösungen, denen wenig Kaliumjodid beigemischt war, gelb, und unter dem Konzentrieren entsteht ein brauner, metallisch glänzender Randsaum, dessen Farbe bei dem Trocknen in Schwarz übergeht. Mit mehr Kaliumjodid erhält man eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich dunkle Rauten, sechseckige Körner und Stäbchen (10—20 μ) absetzen, die in auffallendem Licht rotbraun erscheinen. Wahrscheinlich sind es Krystalle des Tetrajodids TeJ_4 . In Gegenwart von Wismut verliert diese Reaktion ihren Wert. Ist Selen neben Tellur zugegen, so setzt sich zuerst Tellurjodid ab, später, nach gelindem Erwärmen, ein roter Saum von Selenjodid. Kleinere Mengen von Selen können sich der sofortigen Wahrnehmung entziehen. Um dieselben aufzufinden wäscht man den Niederschlag mit einigen Tropfen Wasser, trocknet denselben und

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 124.

unterwirft ihn der Sublimation. Man erhält ein Sublimat von fast reinem Selenjodid, da die Tellurverbindung zur Verflüchtigung einer ungleich höheren Temperatur bedarf.

57. Molybdän.

a. Fällung als Ammoniumphosphomolybdat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Molybdän.¹⁾

b. Fällung als Thallomolybdat, Tl_2MoO_4 . Grenze: $0,033 \mu\text{g}$ Molybdän.

a. Über Ammoniumphosphomolybdat s. 52, b; über Kaliumphosphomolybdat s. 1, b. Da die Phosphomolybdate in einem Übermaß der Phosphate von Alkalimetallen löslich sind, ist besondere Vorsicht vonnöten, um nicht mehr als das erforderliche Minimum von Natriumphosphat in den Probetropfen zu bringen. Außer den beiden soeben genannten Phosphomolybdaten kommt noch das Thallophosphomolybdat in Betracht. Seine Krystallkörner sind kleiner als die des Ammoniumphosphomolybdats, dunkelgelb, am Glase haftend, deshalb geeignet zur Abscheidung und Anhäufung von Molybdänsäure, und nach Belieben in die unter b zu beschreibende Verbindung überzuführen. Ein Niederschlag von ähnlichem Aussehen entsteht, wenn Thallomolybdat mit Salpetersäure erwärmt wird. Derselbe scheint ein Thallimolybdat zu sein, analog den Silicomolybdaten, und zwar je nach Umständen Kaliumthallimolybdat oder Thallothallimolybdat.

b. Aus Lösungen von Molybdänsäure, die ein kleines Übermaß von Kalium- oder Natriumhydroxyd enthalten, scheiden sich auf Zu-

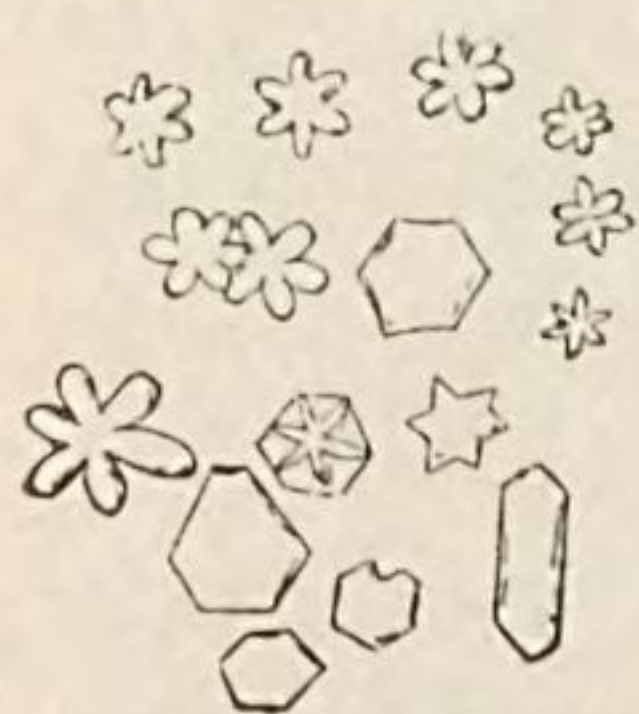


Fig. 71. Thallo-
molybdat. Vgr. 130.

satz eines Körnchens von Thallonitrat glitzernde, farblose oder sehr blaß gelbliche sechsseitige Blättchen ab ($30\text{--}60 \mu$) oft so dünn, daß sie in auffallendem Licht lebhaft Interferenzfarben zeigen. Bisweilen entstehen auch zierliche gegitterte sechsstrahlige Sterne, deren Stäbchen sich unter Winkeln von 60° und 120° durchkreuzen. Es sind Krystalle des zuerst von Öttinger (Ztschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 440) beschriebenen Thallomolybdats. Tl_2MoO_4 . Am schönsten erhält man sie durch Eintragen von festem Thallonitrat in eine gelinde erwärmte Lösung, welche etwa $0,1\%$ MoO_3 und einen kleinen Überschuß von NaOH enthält. Sie setzen sich

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 97.

dann zunächst als ein dichter Bart um die Körner von Thallonitrat und können bis zu $200\ \mu$ wachsen. In heißem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, gewinnen aber nicht durch Umkrystallisieren. Durch Salpetersäure werden sie schnell zersetzt und gelöst. Erhitzen der sauren Flüssigkeit hat das Entstehen des gelben Niederschlages zur Folge, welcher unter a als Thallothallimolybdat erwähnt wurde. Auf Zusatz von Natriumphosphat fällt aus derselben gelbes Thallophosphomolybdat nieder. Andererseits wird Thallomolybdat gebildet, wenn zu Thallophosphomolybdat Natriumhydroxyd gebracht wird. Die Grenze sofortiger Abscheidung des Thallomolybdats liegt bei 5000facher Verdünnung der Molybdänsäure.

Bleiacetat giebt in alkalischen Lösungen von Molybdänsäure eine ähnliche, jedoch viel weniger auffallende Reaktion. Aus sauren Lösungen fällt es quadratische Täfelchen des tetragonalen Systems, die in Ermangelung besserer Reaktionen Verwendung finden könnten.

Dasselbe gilt von der karmoisinroten Färbung, welche in sauren Lösungen von Molybdänsäure durch lösliche Sulfocyanate und metallisches Zink hervorgebracht werden kann. Sie ist bei schwacher Vergrößerung gut wahrzunehmen und kann von Nutzen sein, um Molybdänsäure neben Wolframsäure zu erkennen.

58. Wolfram.

- a. Fällung als Wolframsäure, WO_3 . Grenze: $1,6\ \mu\text{g}$ Wolfram.
- b. Fällung als Ammoniumphosphowolframat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grenze: $0,12\ \mu\text{g}$ Wolfram.
- c. Fällung als Thallowolframat, Tl_2WO_4 . Grenze: $0,08\ \mu\text{g}$ Wolfram.

a. Die charakteristische Gelbfärbung der Wolframsäure tritt am stärksten auf, wenn das weiße Hydrat derselben mit starker Salzsäure erwärmt wird. Wesentliche Bedingungen sind: Erhitzen bis nahe an 100° und kompakte Beschaffenheit des Niederschlages. Leichte Flocken und feiner Staub nehmen nur einen schwachen Stich ins Gelb an. Aus diesem Grunde gelingt der Versuch nicht mit weniger als $10\ \mu\text{g}$ Wolframsäure. Die Struktur scheint nicht durch die Änderung der Farbe beeinflusst zu werden. Der Niederschlag ist flockig, aus winzigen Körnern zusammengesetzt. Man hat hierauf zu achten, um nicht durch Silicomolybdate und ähnliche Verbindungen irre geleitet zu werden. Gelingt es nicht, die Gelbfärbung zu erzielen, so ist der

Unterschied der Löslichkeit von Wolframsäure und Molybdänsäure in Salpetersäure zur Isolierung und Erkennung der Wolframsäure zu benutzen. Auf diesem Wege lassen sich noch $2\text{ }\mu\text{g}$ Wolframsäure abscheiden. Das Auftreten farbloser Rauten ist sauren Wolframiaten zuzuschreiben; man hat alsdann das Erwärmen mit starker Säure fortzusetzen. Nach dem Abdampfen bis auf einen geringen Rest wird Molybdänsäure durch wiederholtes Ausziehen mit warmer verdünnter Salpetersäure entfernt.

b. Die Krystalle des Ammonium- und Kaliumphosphowolframiats haben die Gröfse und Form von Krystallen der Phosphomolybdate, sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre Farblosigkeit. In Lösungen, welche Wolfram und Molybdän enthalten, entstehen Mischkrystalle, deren Farbe, je nach dem Verhältnis von Wolfram und Molybdän, mehr oder weniger gelb ausfällt. In Betreff des Verfahrens, welches bei der Fällung einzuhalten ist, kann auf 57, a verwiesen werden.

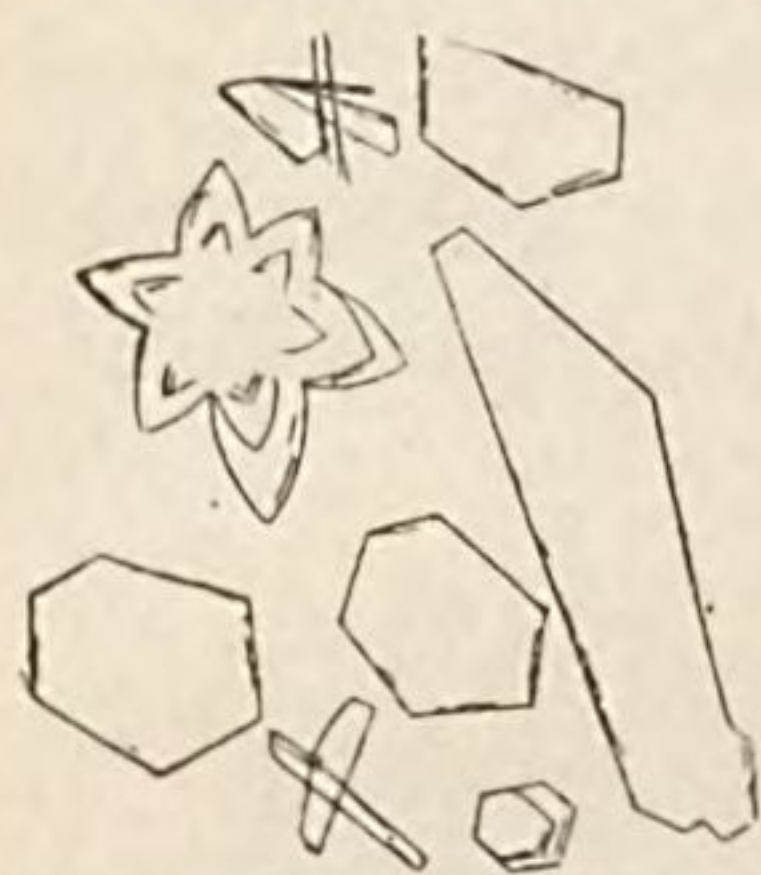


Fig. 72. Thallo-
wolframat. Vgr. 60.

c. Die Fällung ist in derselben Weise auszuführen, wie für Thallomolybdat (57, b). Thallowolframat ist weniger schwer löslich als die entsprechende Molybdänverbindung; man hat demzufolge länger auf das Erscheinen der Krystalle zu warten, kann aber auch nach dem Zusatz von Thallonitrat mit mehr Aussicht auf Erfolg konzentrieren, und erhält bisweilen Krystalle von mehr als $400\text{ }\mu$. Ihre Form und optischen Eigenschaften stimmen mit denen des Thallomolybdats überein.

Durch Salpetersäure werden sie zersetzt, es scheidet sich feinkörnige hydratische Wolframsäure ab; wird jetzt Natriumphosphat zugefügt, so entstehen farblose Krystallkörner von Phosphowolframat. Umgekehrt wird Thallophosphowolframat durch Natriumhydroxyd in irisierende Blättchen von Thallowolframat verwandelt.

Die von Haushofer vorgeschlagenen Wolframate von Barium und Calcium¹⁾ bilden kleine und unvollkommene Krystalle. Besser krystallisiert das Ammoniumwolframat²⁾, in Glühhitze hinterläßt es einen charakteristischen bläulichen Rückstand. Jedoch bedarf man zu diesem Versuch so viel Substanz, — mindestens $100\text{ }\mu\text{g}$ Wolframsäure — daß hier kaum von mikrochemischer Reaktion die Rede sein kann.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 144, 145.

²⁾ Ebendasselbst. S. 146.

59. Uran.

a. Fällung als Natrium-Uranylacetat, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.¹⁾
Grenze: 0,6 μg Uran.

b. Fällung als Thallo-Uranylkarbonat, $(\text{Th}_2\text{CO}_3)_2 \cdot \text{UO}_2\text{CO}_3$.
Grenze: 0,1 μg Uran.

a. Beschreibung und Abbildung der Krystalle des Natrium-Uranylacetats unter 2, a. Als Reagens dient Natriumacetat. Vor dem Zufügen des Reagens müssen starke Säuren soweit thunlich entfernt und im Notfall durch Zusatz von Ammoniumacetat unschädlich gemacht werden, dabei bedenke man jedoch, daß auch größere Mengen von Ammoniumsalzen die Reaktion verhindern können. Die oben angegebene Empfindlichkeit wird nur dann erreicht, wenn Verdunsten bis nahe zur Trocknis statthaft ist. Die Grenze sofortiger Reaktion liegt bei einer Verdünnung des Uranylacetats im Verhältnis 1:150.

b. Der Niederschlag, welchen Ammoniak in Lösungen von Uranylsalzen hervorbringt, löst sich leicht in einer konzentrierten Auflösung von Ammoniumkarbonat. Bringt man in die ammoniakalische Lösung ein Körnchen Thallionitrat, so bedeckt dasselbe sich mit kurzen spiessigen Krystallen und verbreitet in größerem Abstände um sich her klare scharf ausgebildete Rauten (30 — 70 μ) von blaßgelber Farbe, mit Winkeln von 80° und 100° , dazwischen Sechsecke mit Winkeln von 100° und 130° . Die Krystalle zeigen starke positive Doppelbrechung mit Auslöschung in der Richtung des größten Durchmessers. — Diese Reaktion verträgt viel weitergehende Verdünnung als die vorhergehende; sie kommt mit genügender Deutlichkeit bei 5000facher Verdünnung des Uranylacetats zum Vorschein. Als Kontrolle kann Färbung mit Kaliumferrocyanid und Essigsäure angewendet werden. Die Krystalle werden dabei zerstört, an ihre Stelle kommen rotbraune Körner. Hat man Ursache, die Anwesenheit von Kupfer vorauszusetzen, so muß Natriumkarbonat statt des Ammoniumkarbonats als Lösungsmittel angewendet werden. Die Reaktion verläuft damit in derselben Weise, doch fallen die Krystalle kleiner und weniger vollkommen aus.

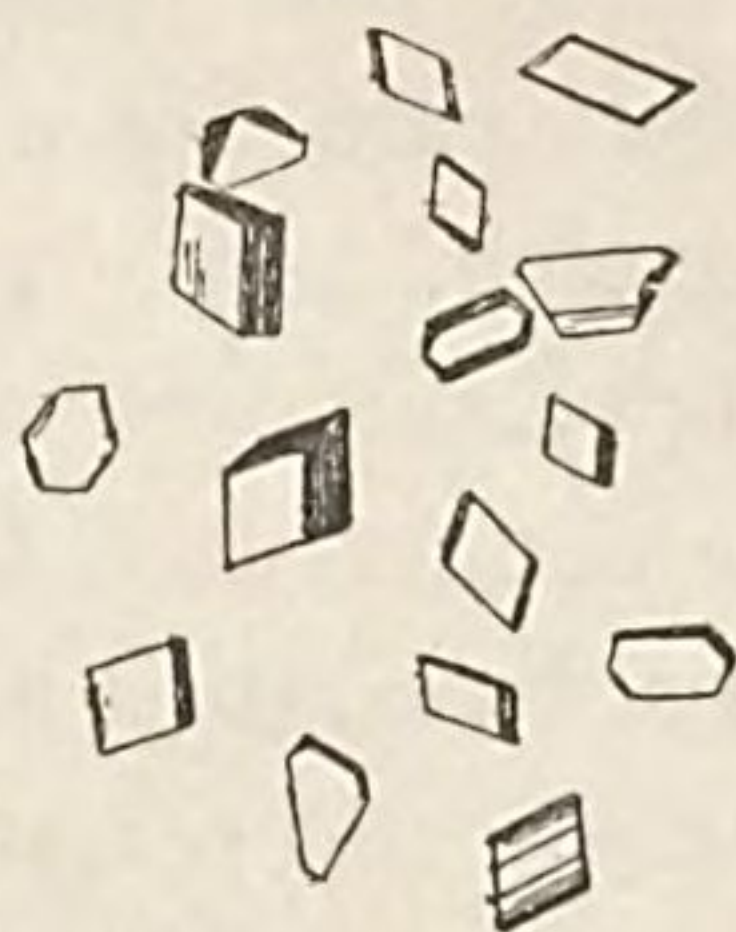


Fig. 73. Thallo-Uranylkarbonat. Vgr. 300.

¹⁾ Streng, Ber. d. oberh. Ges. XXII, 258.

60. Chlor.

- a. Fällung als Thallochlorid, TlCl . Grenze: $0,1 \mu\text{g}$ Chlor.
- b. Fällung als Silberchlorid, AgCl .¹⁾ Grenze: $0,05 \mu\text{g}$ Chlor.
- c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6 . Grenze: $0,004 \mu\text{g}$ Chlor.
- d. Fällung als Kaliumchloroplatinat, K_2PtCl_6 . Grenze: $0,7 \mu\text{g}$ Chlor.

a. Farblose, stark lichtbrechende Würfel ($10\text{--}15 \mu$), im einzelnen beschrieben unter 6, a. Gelingt der Versuch nicht, so kann die Empfindlichkeit durch ein wenig Platinisulfat auf das hundertfache gesteigert werden (s. 60, c). Bei Anwendung von Bleisalzen (22, a) an Stelle von Thallonitrat geht die Grenze auf $0,5 \mu\text{g}$ Chlor zurück. Zudem sind die Würfel des Thallochlorids charakteristischer als die Spiefse des Bleichlorids.

b. Als Lösungsmittel für Silberchlorid benutzt Haushofer Ammoniak, Streng verwendet heiße Salzsäure. Die Anwendung von Salzsäure kann für einige Trennungen vorteilhaft sein; im ganzen ist Ammoniak vorzuziehen. Vgl. 7, a.

c. Als Reagens für diese und für die nächstfolgende Reaktion dient eine Lösung von Platinisulfat. Sie ist mit Behutsamkeit anzuwenden, um das Resultat nicht durch Krystallisation von Platindoppelsulfaten zu trüben. Am besten wird zuerst die Reaktion a versucht, und danach, wenn nötig, eine Spur Platinisulfat zugesetzt. Die Krystalle, welche bei dieser überaus empfindlichen Reaktion entstehen (6, c) sind noch kleiner, als die Krystalle von Silberchlorid, aber dennoch gut ausgebildet.

d. Als Reagentien dienen Platinisulfat und Kaliumsulfat oder Salpeter. Auch hier hat man sich vor einem Übermaß, zumal von Platinisulfat, zu hüten, um nicht dicke bräunliche Prismen von Kaliumplatinisulfat zu erhalten. Diese Reaktion bleibt an Empfindlichkeit hinter der Reaktion a zurück, dafür werden die großen gelben Oktaeder von Kaliumchloroplatinat nicht leicht durch andere Krystalle verdeckt. Den größten Wert erhält die Reaktion durch die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe die drei Halogene, Chlor, Brom und Jod neben einander zu erkennen.

¹⁾ Haushofer, Mikrosk. Reakt. S. 117; Streng, Ber. der oberhess. Gesellsch. XXIV, 54.

61. Brom.

- a. Fällung als Thallobromid, TlBr . Grenze: $0,16 \mu\text{g}$ Brom.
- b. Fällung als Silberbromid, AgBr . Grenze: $0,05 \mu\text{g}$ Brom.
- c. Fällung als Thallobromoplatinat, Tl_2PtBr_6 . Grenze: $0,006 \mu\text{g}$ Brom.
- d. Fällung als Kaliumbromoplatinat, K_2PtBr_6 . Grenze: $0,24 \mu\text{g}$ Brom.

e. Fällung als Thallobromoaurat, TlAuBr_4 . Grenze: $0,7 \mu\text{g}$ Brom.

f. Bildung von Bromamylum. Grenze: $2 \mu\text{g}$ Brom.

a. Die würfelförmigen Krystalle von Thallobromid (4μ) sind kleiner als die des Chlorids, denen sie übrigens durchaus ähnlich sind. Sie sind weniger löslich, können indessen noch aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Bleibromid ist unter dem Mikroskop nicht von dem Chlorid zu unterscheiden.

b. Silberbromid gleicht dem Chlorid, bis auf seine geringere Löslichkeit in Ammoniak. Die Krystallisation fällt dem entsprechend spärlicher aus, und die einzelnen Krystalle nur halb so groß.

c. Sehr kleine Krystalle, die zu deutlicher Wahrnehmung 400fache Vergrößerung erfordern, übrigens nicht von Krystallen des Chloroplatinats zu unterscheiden.

d. Kaliumbromoplatinat hat eine orangerote Farbe. Es gelangt vor dem Chloroplatinat zur Krystallisation. Letzteres kommt vorwiegend am Rande, ersteres in der Mitte des Probetropfens zum Vorschein. Man hat dieselben Vorsichtsmaßregeln in acht zu nehmen wie unter 60, d. Um sogleich Krystalle abzusetzen, muß der Probetropfen mindestens $0,3\%$ Kaliumbromid enthalten.

e. Wird zu einer Lösung, die ungefähr 1% Kaliumbromid enthält, Goldchlorid und Thallonitrat gefügt, so fällt ein orangerotes Krystallpulver von Thallobromoaurat nieder. Dasselbe löst sich bei gelindem Erwärmen und krystallisiert nach dem Erkalten am Rande des Tropfens in dicken orangeroten Prismen mit schiefer Endfläche (86°). Auslöschungswinkel $= 10^\circ$, Doppelbrechung sehr stark, negativ. Im Gegensatz zu dem Chloroaurat starker Dichroismus; Schwingungen parallel den Längskanten blaßgelb, senkrecht zu den Längskanten rotbraun. Für das Gelingen der Reaktion ist es von Wichtigkeit, möglichst wenig Salpetersäure in dem Probetropfen zu haben, und das Erwärmen nicht weiter zu treiben, als unumgänglich nötig, da

sonst Thallichlorid gebildet wird, welches in farblosen hexagonalen Blättchen krystallisiert. Auch muß das Quantum Goldchlorid der erwarteten Quantität Brom angepaßt sein; anderenfalls würde zu viel Chloraurat entstehen. Man kann bis zu einem Gehalt von 0,3 % Kaliumbromid auf sofortige Reaktion rechnen.

f. Die gelbe Farbe, welche freies Brom auf Stärkekörnern hervorbringt, bietet ein bequemes, aber nicht besonders empfindliches Mittel zur Auffindung von Brom und von löslichen Bromiden. Man setzt dem Probetropfen eine Spur Chlornatrium zu, ferner ein wenig Schwefelsäure, einige Stärkekörner (nicht mehr, als an der Spitze eines trockenen Platindrahts hängen bleiben) und schließlich ein wenig Kaliumnitrit. Ist weniger als 0,2 % Kaliumbromid in Lösung, so muß der Probetropfen mit einem kurzen Objektträger oder mit einem kleinen Uhrglase bedeckt werden, da alsdann einige Minuten vergehen, bis die Färbung hervortritt, die je nach der Menge des in Freiheit gesetzten Broms von blaßgelb bis orange geht.

62. Jod.

- a. Fällung als Thallojodid, TiJ_2 . Grenze: 0,17 μg Jod.
- b. Fällung als Silberjodid, AgJ . Grenze: 0,17 μg Jod.
- c. Fällung als Palladojodid, PdJ_2 . Grenze: 0,1 μg Jod.
- d. Fällung als Kaliumjodoplatinat, K_2PtJ_6 . Grenze: 0,2 μg Jod.

e. Fällung als Mercurijodid, HgJ_2 . Grenze: 0,2 μg Jod.

f. Bildung von Jodamylum. Grenze: 0,17 μg Jod.

a. b. Thallojodid und Silberjodid zeichnen sich durch gelbe Färbung aus, dennoch macht gleichzeitige Fällung die Erkennung von Jod neben viel Brom mit Hilfe derselben mißlich. Man kann im Notfall Thallobromid mit Wasser, Silberbromid mit Ammoniak ausziehen, worin Silberjodid so schwer löslich ist., daß die Lösung keine erkennbaren Krystalle absetzt. Besser thut man, eine der folgenden Reaktionen heranzuziehen.

c. Das Palladojodid tritt als dunkelbrauner flockiger Niederschlag auf, in Ammoniak und in Kaliumjodid löslich. Behufs weiterer Feststellung kann derselbe in krystallisierbares Palladammoniumjodid (29, a) umgewandelt werden. Vermutet man die Anwesenheit von löslichen Bromiden, so muß Palladochlorid an Stelle von Palladonitrat angewendet werden, da das letztgenannte Reagens in nicht allzu ver-

dünnten Lösungen von Bromiden einen rötlich braunen Niederschlag von Palladobromid hervorbringt.

d. Auf Zusatz von Platinisalzen nehmen selbst ziemlich verdünnte Lösungen von Jodiden eine charakteristische weinrote Färbung an, und nach einiger Zeit, schneller bei Erwärmung, fällt schwarzbraunes pulveriges Platinijodid nieder. Ist Kaliumjodid in genügender Menge zugegen, so kann die Fällung von Platinijodid unterbleiben; an seiner Stelle treten dann graphitfarbene Oktaëder von Kaliumjodoplatinat auf, von Gröfse mit denen des Chloroplatinats und Bromoplatinats übereinstimmend. Aus einer Lösung, welche Jodid neben Bromid und Chlorid enthält, wird durch einen kleinen Zusatz von Platinisulfat und Salpeter zuerst Jodoplatinat abgeschieden. Durch weiteren Zusatz von Platinisulfat können die orangefarbenen Oktaëder des Bromoplatinats und zuletzt lichtgelbe Krystalle von Chloroplatinat zum Vorschein gebracht werden. Die Grenze sofortiger Krystallisation von Kaliumjodoplatinat wird bei einer Verdünnung des Kaliumjodids im Verhältnis 1:800 erreicht.

e. Als Fällungsmittel dient Mercurichlorid, wovon ein Übermafs nicht schadet. Die Reaktion ist empfindlich und charakteristisch. Da kleine Krystalle von Mercurijodid in durchgehendem Licht schwarz aussehen, versäume man nicht, starke Beleuchtung mit auffallendem Licht anzuwenden. Weitere Einzelheiten unter 25. a.

f. Die Färbung von Stärkekörnern durch freies Jod ist so intensiv, dafs sie gewöhnlich im Laufe einer halben Minute von Blau in Schwarz übergeht. In sehr verdünnten Lösungen nehmen die Stärkekörner eine blasse graublaue Farbe an. Wenn zu viel konzentrierte Schwefelsäure angewendet wurde, hellt sich die Färbung nach einiger Zeit auf und wird weinrot, infolge einer Veränderung, welche die Stärke durch die Anwesenheit der Schwefelsäure erleidet. Man kann das unter 61, f angegebene Verfahren anwenden, unter Weglassung des Chlorids. Wasserstoffsuperoxyd leistet gute Dienste bei dieser Reaktion; für den Nachweis von Brom ist es nicht geeignet. Handelt es sich um die Auffindung von Jodiden und Bromiden neben weitaus vorherrschenden Chloriden, so verdampfe man zur Trocknis, nötigenfalls, um Chloride von Ca, Mg u. s. w. zu zersetzen, unter Zusatz von Natriumkarbonat, und ziehe mit Alkohol aus. Der Abdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung wird in wenig Wasser gelöst und ein Tropfen dieser Lösung mit Platinisulfat geprüft (61, 62, d). Ein

zweiter Tropfen dient für die Probe mit Stärke. Wenn wenig Brom vorhanden ist, so kommt nur die Färbung der Jodstärke zum Vorschein, und muß zerstört werden, um die Reaktion auf Brom sichtbar zu machen. Da indessen Brom später in Freiheit gesetzt wird als Jod, so kann man das erstere in der Flüssigkeit suchen, aus welcher sich Jodstärke abgesetzt hat. Man zieht einen Teil derselben zur Seite und überzeugt sich mit Stärke und Kaliumnitrit; ob alles Jod abgeschieden ist. Ist dies der Fall, so läßt man klar ablaufen und prüft mit Stärke, einer Spur Salzsäure und nötigenfalls auch Kaliumnitrit auf Brom. Wird kein Brom gefunden, so kann dasselbe, wenn Chloride zugegen waren, in den Niederschlägen von Jodstärke versteckt sein. Um hierin das Brom zu entdecken, bringt man eine dünne Schicht verdünnte Salzsäure auf die feuchte Jodstärke und fügt ein Körnchen Kaliumchlorat hinzu. In der Nähe des letzteren wird die Stärke gebleicht, oder sie färbt sich, wenn Brom zugegen ist, gelb bis orange. Nach einiger Zeit bläst auch diese Färbung in der nächsten Umgebung des Kaliumchlorats ab, kommt aber in größerer Entfernung um so stärker zum Vorschein. Die Prüfung mit Stärke und Kaliumnitrit ist bis zu 5000facher Verdünnung des Kaliumjodids brauchbar.

63. Fluor.

a. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiF_6 . Grenze: $2 \mu\text{g}$ Fluor.

b. Fällung als Bariumfluosilikat, BaSiF_6 . Grenze: $0,7 \mu\text{g}$ Fluor.

a. Beschreibung und Abbildung der Krystalle von Natriumfluosilikat sind unter 2, a nachzusehen. Die Vorsichtsmaßregeln, welche unter 39, a aufgezählt sind, kommen hier nicht in Betracht. Unter günstigen Verhältnissen kann man die Reaktion auf einem gefirniften Objektträger durchführen. Man setzt Salzsäure zu, löst ein wenig Kieselsäure in dem Probetropfen und prüft, ohne vollständige Auflösung der Kieselsäure abzuwarten, mit Chlornatrium oder mit Natriumacetat. Meistens wird man genötigt sein, mit Schwefelsäure und Kieselsäure aus einem Platinschälchen zu destillieren, um ein Übermaß störender Salze zu beseitigen. Fluorhaltige Silikate, welche von Schwefelsäure nicht angegriffen werden (Topas, Pyknit), müssen durch Schmelzen mit Natriumkarbonat aufgeschlossen werden. Die Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und in einem Platinlöffel abgedampft. Der

trockene Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, auf 120° erhitzt, wobei ein zweiter Platinlöffel zum Auffangen des Destillats dient. Wenn die Destillation umgangen werden kann, liegt die Grenze der Reaktion bei $0,4 \mu\text{g}$ Fluor.

b. Die Prüfung mit Bariumsalzen ist bei Anwesenheit von Sulfaten umständlich, übrigens empfiehlt sie sich durch Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit. Unter günstigen Verhältnissen liegt die Grenze bei $0,15 \mu\text{g}$ Fluor. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert das Bariumfluosilikat in Nadeln von $12\text{--}20 \mu$. Wo möglich bringe man den Probetropfen schließlich auf einen gewöhnlichen Objektträger, um ihn, nötigenfalls nach Zusatz von Wasser, erwärmen zu können. Man erhält alsdann am Rande des Tropfens Stäbchen von $40\text{--}70 \mu$, deren Form und optische Eigenschaften unter 19, b beschrieben sind.



Fig. 74. Bariumfluosilikat.
Vgr. 60.

Übersicht der Reaktionen.

Die Zahlen in der zweiten Spalte entsprechen den Laufnummern der Elemente im Text. Die Zahlen neben den Formeln geben die Grenzwerte der Reaktionen, auf das Mikromilligramm ($1 \mu\text{g} = 0.001 \text{ milligr.}$) als Einheit bezogen.

Aluminium	42	Fällung als Caesiumalaun: 0,35; mit NH_4F : 0,3.
Antimon	49	Fällung mit CsCl : 0,08; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1,0; mit Bariumtartrat: 1,0; als Natriumantimoniat: 0,5.
Arsen	50, 51	Fällung als As_2O_3 : 0,14; als $\text{NH}_4\text{CaAsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$: 0,035; als Arsenimolybdat: 0,22.
Barium	19	Fällung als BaSO_4 : 0,05; als BaSiF_6 : 0,09; als BaCrO_4 : 0,08; als Barium-Antimonyltartrat: 0,45.
Beryllium	9	Fällung mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,08.
Blei	22	Fällung als PbCl_2 : 0,3; als PbJ_2 : 0,2; als PbSO_4 : 0,04; als PbCO_3 : 0,06; als PbCrO_4 : 0,1; als $\text{Cs}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$: 0,03.
Bor	41	Fällung als KBF_4 : 0,2.
Brom	61	Fällung als TlBr : 0,16; als AgBr : 0,05; als Tl_2PtBr_6 : 0,006; als K_2PtBr_6 : 0,24; als TlAuBr_4 : 0,7; als Bromstärke: 2,0.
Cadmium	14	Fällung als CdCO_3 : 0,01; als CdC_2O_4 : 0,34; als Doppelsulfocyanat: 1,0; als Ferricyanid: 0,03.
Caesium	4	Fällung als Cs_2SnCl_6 : 1,6; als Silicomolybdat: 0,25.
Calcium	21	Fällung als $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0,04; als Tartrat: 0,03; mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,015; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,06.

Cerium	15	Fällung mit Na_2SO_4 : 0,02; mit Na_2CO_3 : 0,05; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,04; mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,1.
Chlor	60	Fällung als TlCl : 0,1; als AgCl : 0,05; als Tl_2PtCl_6 : 0,004; als K_2PtCl_6 : 0,5.
Chrom	44	Fällung als $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0,025; als PbCrO_4 : 0,02; als Benzidinchromat: 0,009.
Didym	17	Fällung mit Na_2SO_4 : 0,07; mit Na_2CO_3 : 0,1; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,1; mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,15.
Eisen	43	Fällung mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,07; mit NH_4F : 0,2; mit Bariumoxalat: 0,1.
Fluor	63	Fällung als Na_2SiF_6 : 2,0; als BaSiF_6 : 0,7.
Gold	26	Fällung mit Stannochlorid: 2,0; als TlAuCl_4 : 6,0.
Jod	62	Fällung als TlJ : 0,17; als AgJ : 0,17; als PdJ_2 : 0,1; als K_2PtJ_6 : 0,2; als HgJ_2 : 0,2; als Jodstärke: 0,17.
Iridium	30	Fällung als Rb_2IrCl_6 : 0,3.
Kalium	1	Fällung als K_2PtCl_6 : 0,5; als Phosphomolybdat: 0,3; als $\text{K}_3\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$: 0,2.
Kobalt	11	Fällung als Doppelnitrit: 0,1; als Doppelsulfocyanat: 0,3; als Doppelposphat: 0,02; als Purpureokobaltchlorid: 0,2.
Kohlenstoff	40	Fällung als SrCO_3 oder als PbCO_3 : 1,0.
Kupfer	23	Fällung als $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$: 0,03; mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,1; als Doppelsulfocyanat: 0,1; als Cu_2J_2 : 0,05.
Lanthan	16	Fällung mit Na_2SO_4 : 0,04; mit Na_2CO_3 : 0,06; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,06; mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: 0,1.
Lithium	3	Fällung als Li_2CO_3 : 0,36; als LiF : 0,25.
Magnesium	8	Fällung als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$: 0,0012.
Mangan	10	Fällung mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,5; als Doppelposphat: 0,3; als MnO_2 : 0,2.
Molybdän	57	Fällung als Phosphomolybdat: 0,1; als Tl_2MoO_4 : 0,033.
Natrium	2	Fällung als Natrium-Uranylacetat: 0,8; als Na_2SiF_6 : 0,16; als $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$: 0,04.
Nickel	12	Fällung als $\text{K}_2\text{NiPb}(\text{NO}_2)_6$: 0,008; als $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$: 0,01.
Niob	46	Fällung als $\text{NaNbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$: 0,6.
Osmium	33	Fällung mit CsCl : 0,1; als $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0,1; als $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{OsCl}_2$: 0,05.
Palladium	29	Fällung als $\text{N}_2\text{PdH}_6\text{J}_2$: 0,1; als Tl_2PdCl_4 : 0,2; als $\text{N}_2\text{PdH}_6\text{Cl}_2$: 0,2; mit NH_4CNS und TlNO_3 : 0,07.
Platin	27, 28	Fällung als $\text{N}_2\text{CuH}_4(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$: 0,06; als K_2PtCl_6 : 0,6; als Rb_2PtCl_6 : 0,2; als Tl_2PtCl_6 : 0,004.
Quecksilber	24, 25	Fällung als Hg_2Cl_2 : 0,25; als Hg_2CrO_4 : 0,5; als HgJ_2 : 0,075; als $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$: 0,04.
Rhodium	31	Fällung als Doppelnitrit: 0,09; als Oxalat: 0,4.
Rubidium	5	Fällung als Silicomolybdat: 0,7; als Rb_2PtCl_6 : 0,3.

Ruthenium	32	Fällung mit CsCl : 0,8; Färbung durch NH_4CNS : 1,2.
Schwefel	54	Fällung als $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0,2; als Caesiumalaun: 0,12; als PbSO_4 : 0,006; als Benzidinsulfat: 0,018.
Selen	55	Fällung mit Mg : 0,1; als SeJ_4 : 1,0.
Silber	7	Fällung als AgCl : 0,1; als $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0,15.
Silicium	39	Fällung als Na_2SiF_6 : 0,05; als Silicomolybdat: 0,004.
Stickstoff	53	Nachweis von Nitrit als Jodstärke: 0,25 HNO_3 ; von NH_3 als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: 0,1 NH_3 ; als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$: 0,05 NH_3 ; Cyan als Berlinerblau: 0,07 Cyan.
Strontium	20	Fällung als SrSO_4 : 0,2; als SrCrO_4 : 0,8; als Tartrat: 0,4; als SrCO_3 : 0,4.
Tantal	47	Fällung als K_2TaF_7 : 6,0; als $\text{Na}_5\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 25\text{H}_2\text{O}$: 1,2.
Tellur	56	Fällung mit Mg : 6,0; als Cs_2TeCl_6 : 0,3; als TeJ_4 : 0,6.
Thallium	6	Fällung als TlCl : 0,16; als TlJ : 0,03; als Tl_2PtCl_6 : 0,008.
Thorium	38	Fällung als $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$: 30; als ThC_2O_4 : 0,1; mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und TlNO_3 : 0,05.
Titan	36	Fällung als $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$: 6,0; als $\text{Rb}_2\text{TiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$: 1,0.
Uran	59	Fällung mit $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$: 0,6; mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und TlNO_3 : 0,1.
Vanadin	45	Fällung als NH_4VO_3 : 0,3; mit AgNO_3 : 0,07; mit TlNO_3 : 0,07.
Wismut	48	Fällung mit HKC_2O_4 : 0,3; mit RbCl : 0,13; mit H_2SO_4 : 0,3; mit KJ und H_2O : 0,4.
Wolfram	58	Fällung als WO_3 : 1,6; als Phosphowolframat: 0,12; als Tl_2WO_4 : 0,08.
Yttrium	18	Fällung mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 5; mit Oxalat und NH_3 : 0,03.
Zink	13	Fällung mit Na_2CO_3 : 0,01; mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0,1; als $\text{Zn}(\text{CNS})_2$: 0,1; als $\text{Hg}(\text{CNS})_2$: 0,1; als Ferricyanid: 0,05.
Zinn	34, 35	Fällung mit AuCl_3 : 0,07; mit HgCl_2 : 0,07 mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 1,0; als Cs_2SnCl_6 : 0,45.
Zirkonium	37	Fällung als $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$: 0,06; als Rb_3ZrF_7 : 0,5.

II. Teil. Anwendung mikrochemischer Reaktionen für die Untersuchung gemengter Verbindungen.

Während ich diese Zeilen schreibe, drängt sich mir die Befürchtung auf, daß bei einigen der Leser, die mir so weit gefolgt sind, allzu hohe Erwartungen von den Anwendungen der mikrochemischen Analyse angeregt sein könnten. Ich gestatte mir einige Bemerkungen über diesen Gegenstand, da es mir leid thun würde, wenn ich einer guten Sache, an welcher ich lange gearbeitet habe, Schaden gethan hätte.

Für die mikrochemische Analyse werden sich viele Anwendungen finden, welche ich nicht voraussehen kann; wahrscheinlich ist dieses Werk ein bloßer Entwurf im Vergleich mit Handbüchern über denselben Gegenstand, die nach zwanzig Jahren erscheinen werden, wenn die Vorzüge der mikrochemischen Methode allgemein anerkannt, wenn ihre Hilfsmittel vollständig ausgebildet, wenn die gegenwärtig noch bestehenden Hindernisse beseitigt und für manches, was noch unklar ist, die rechten Wege zum Verständnis und zur Entscheidung gefunden sein werden. Gewiß wird die Zahl der Arbeiter auf diesem neuen vielversprechenden Felde schnell zunehmen; gegenwärtig sind ihrer noch zu wenig, um eine Aufgabe von so großem Umfang bewältigen zu können.

Bei dem Versuch, einen allgemeinen Gang der mikrochemischen Untersuchung gemengter Substanzen auszuarbeiten, machte sich alsbald die Überzeugung geltend, daß ein solches Unternehmen nicht durchzuführen sein würde. Ich habe mich demgemäß auf eine kurzgefaßte Anleitung zur Trennung der wichtigeren Elemente beschränkt, und das Hauptgewicht auf die Anwendung zur Untersuchung von Gesteinen und von Legierungen gelegt. Einzelne Gruppen von seltenen Elementen sind in einem Schlußkapitel abgehandelt.

Einige Abschnitte, die im Entwurf angelegt waren (Anwendung auf die Untersuchung von Glas und Emaille, von Geweben und Farbstoffen), sind weggelassen worden, weil ich bei der Ausarbeitung die Grenzen meiner Erfahrung hätte überschreiten und mich dazu hätte verstehen müssen, Beobachtungen und Methoden aus anderen Werken zu entlehnen, ohne dieselben in genügendem Umfange auf ihre Richtigkeit und Zweckmässigkeit prüfen zu können.

Andere Anwendungen sind übergangen oder nur andeutungsweise behandelt worden, weil sie einen ungerechtfertigten Übergriff auf das Gebiet der gewöhnlichen chemischen Analyse einzuschliessen schienen. In einigen Fällen ist die mikrochemische Analyse dem gewöhnlichen analytischen Verfahren weit überlegen, in anderen hat es demselben gegenüber zurückzutreten. Man nehme als Beispiel goldführenden Quarzit, mit einem Goldgehalt von 1 Gramm auf 1000 Kilo. Hiermit ist man auf das gewöhnliche analytische Verfahren angewiesen, welches mit grossen Quantitäten arbeitet. Vielleicht ist auch für Aufgaben dieser Art eine vorteilhafte Anwendung mikrochemischer Methoden zu finden, indessen ist dies ein Problem, dessen Lösung der Zukunft vorbehalten bleibt.

I. Systematischer Gang der Untersuchung.

1. Vorbereitende Prüfung.

A. Gegeben eine Flüssigkeit. Hiermit sind folgende Versuche vorzunehmen.

1. Prüfung der Reaktion, ob sauer, neutral oder alkalisch.
2. Prüfung auf flüchtige Substanzen — HCl , NH_4 u. s. w.
3. Abdampfung, zur Ermittlung eines etwaigen Rückstandes. Bleibt ein Rückstand, so geht man damit zu B, § 67, 68, über.

64. Prüfung der Reaktion.

Das einfachste Verfahren ist, mit dem Platindraht ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf Streifchen von Reagenspapieren zu bringen. Ist die Probe zu klein, um Substanzverlust zu gestatten, so bringe man mit dem Platindraht Teilchen von breiigen Farbstoffen, Lakmus oder Kongorot, an den Rand der Probetropfen. Lakmus ist empfindlicher als Kongorot. Dieser Vorzug wird teilweise durch die Unbequemlichkeit aufgewogen, den Farbstoff in zwei Nuancen bewahren und anwenden zu müssen, blau und durch ein wenig Sal-

petersäure rotviolett gefärbt, während Kongorot, welchem man durch eine Spur Salpetersäure eine schmutzig violette Färbung gegeben hat, für saure und für alkalische Flüssigkeiten dienen kann. Lakmus diffundiert schnell, während Kongofarbstoff in Flüssigkeiten von saurer Reaktion fast unlöslich ist. In einzelnen Fällen wird die gröfsere Empfindlichkeit des Lakmus durch die niemals fehlenden Verunreinigungen desselben mehr als aufgewogen.¹⁾

Kohlensäure, Borsäure, Spuren von Essigsäure werden durch Kongorot nicht angezeigt. Einige Salze ändern das Verhalten der Farbstoffe, wie aus nachstehenden Beispielen zu ersehen.

Bariumacetat: Kongoviolett wird rot; Lakmus giebt blauen Niederschlag und Sternchen, welche durch Essigsäure gerötet werden.

Calciumacetat: Kongoviolett wird rot; Lakmus giebt blaue wolkige Trübung, welche durch Essigsäure langsam gerötet wird.

Magnesiumacetat: Kongoviolett wird ein wenig gerötet; Lakmus zeigt dasselbe Verhalten wie mit Calciumacetat.

Bleiacetat: Kongoviolett wird stark blaulich; Lakmus giebt eine weifse Wolke, die nach kurzer Zeit rot wird.

Mercuronitrat: Kongoviolett wird langsam blau; Lakmus giebt eine dichte weifse Wolke mit Rot gefleckt.

Stannochlorid: Kongoviolett bleibt unverändert; Lakmus wird gerötet.

Ferrichlorid: Kongoviolett bleibt unverändert; Lakmus wird augenblicklich gerötet.

65. Prüfung auf flüchtige Substanzen.

Die Prüfung kann in folgender Weise auf dem Objektträger ausgeführt werden. Um den Probetropfen wird ein Ring oder Dreieck aus Glas oder Draht gelegt und hierauf ein kurzer Objektträger, welcher mit einem Tröpfchen des erforderlichen Reagens befeuchtet ist. Man mache es sich zur Regel, bei dem Erhitzen behutsam zu

¹⁾ Man kann einen Auszug von käuflichem Lakmus auf dem Wasserbade zu breiiger Konsistenz abdampfen. Lakmusextrakt von vorzüglicher Beschaffenheit liefert die „Sociteit der Blauwsel-Fabriek Westzaan“, Westzaan bei Amsterdam. — Kongorot wird in siedendem Wasser gelöst. Ein Viertel der Lösung wird zur Seite gestellt, das übrige wird bis zu violetter Färbung mit Salpetersäure versetzt. Geht die Farbe zu sehr ins Blaue, so koche man auf und setze von der zurückgehaltenen roten Lösung zu. Während des Erhaltens fallen violette Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser bis zu beginnender Auflösung gewaschen werden.

Werke zu gehen, um Spritzen zu vermeiden. Als Reagens auf Kohlensäure kann eine Mischung von Ammoniak mit Calciumacetat oder Strontiumacetat dienen (40, a), als Reagens auf Schwefelwasserstoff dient Cadmiumacetat.

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff können mittelst Thallonitrat (60, 61, 62, a) oder Bleiacetat (22, a, b) festgelegt und nachgewiesen werden. Cyanwasserstoff wird durch diese Reagentien nicht angezeigt. Mit Silbernitrat zeigt er dasselbe Verhalten wie Chlorwasserstoff. Es bleibt kaum etwas anderes übrig, als Festlegen mit ätzendem Alkali und Nachweis als Berlinerblau (53, c). Die Destillation wird am besten in kleinen Kugelhöhen¹⁾ ausgeführt. Die Probe wird in A mittelst einer Kapillarpipette eingeführt; man läßt ein Tröpfchen Wasser folgen und schmelzt darnach die Spitze A mit der Lötrohrflamme zu. Die Öffnung B wird mit einem in Kalilauge getauchten Glasfaden oder Platindraht geschlossen.



Fig. 75. Kugelhöhle für mikrochemische Destillationen. Wahre Grösse.

Salpetrige Säure wird durch Kaliumjodid und Stärke angezeigt (53, a). Freies Chlor giebt dieselbe Reaktion, durch ein Übermaß von Chlor wird dieselbe zum Verschwinden gebracht. Will man Salpetersäure auf demselben Wege nachweisen, so ist ein kleiner Zusatz von einem löslichen Chlorid nötig. Als ein spezifisches Reagens auf Salpetersäure ist Cinchonaminacetat ($C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_3O_2$) zu nennen.²⁾ Das Nitrat hat ungefähr dieselbe Löslichkeit wie Gips, es krystallisiert leicht, in rechtwinkligen und sechsseitigen Täfelchen des rhombischen Systems (25—120 μ).

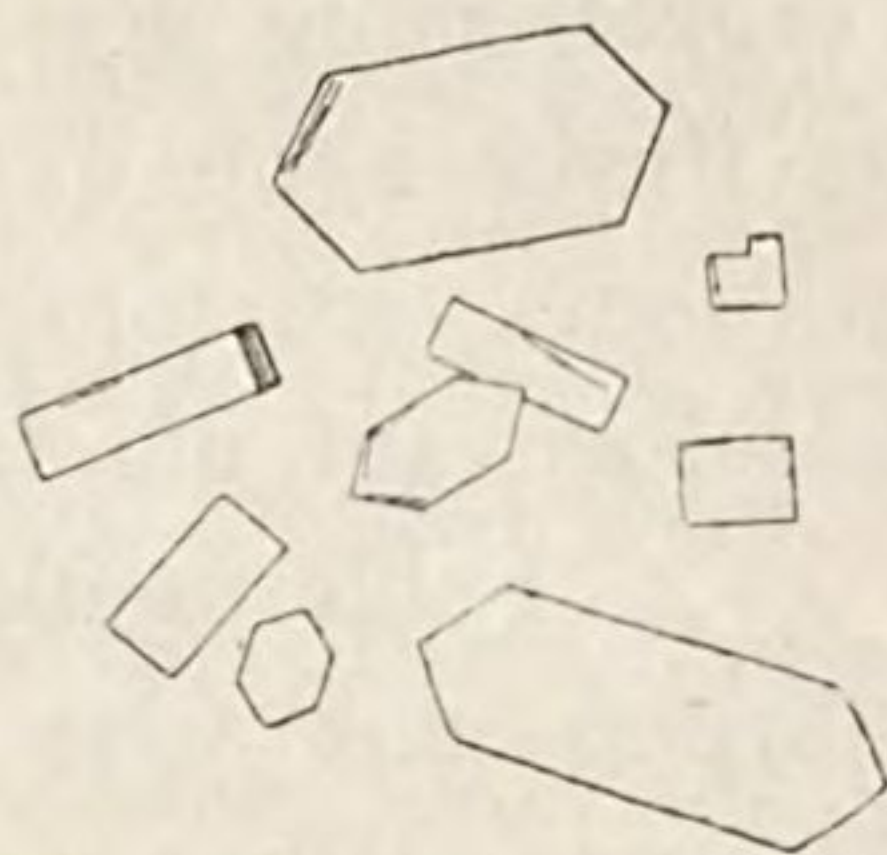


Fig. 77. Cinchonamin-Nitrat. Vgr. 130.

Schweflige Säure kann mittelst einer Lösung von Kaliumferricyanid und Uranylacetat in verdünnter Essigsäure nachgewiesen

¹⁾ Derartige Kugelhöhen erhält man durch Ausziehen einer engen Röhre bei c und d, Aufblasen des Stückes cd und Wiederholung des Ausziehens und Aufblasens bei ef. Schließlich wird de über einer kleinen Bunsenflamme weiter ausgezogen und gebogen.

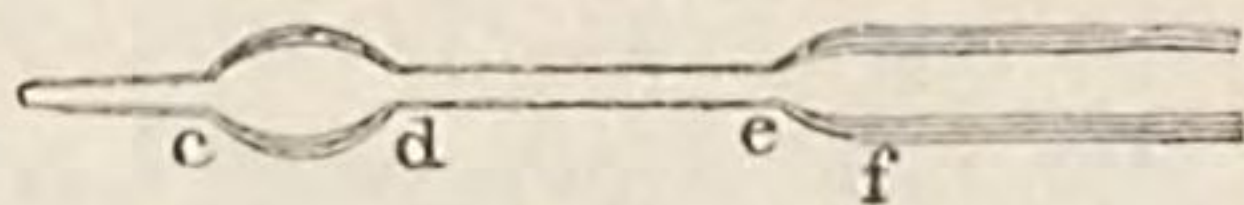


Fig 76. Kugelhöhle für Destillationen, halbfertig. Wahre Grösse.

²⁾ Arnaud, Ann. d. Chim. et Phys., 1890, t. XIX p. 123. Man kann auch Berberinacetat anwenden. Mit Nitraten liefert es dichroitische bräunliche Nadeln und Blättchen (200 μ), mit Chloriden blafsgelbe Nadeln (300 μ). Grenze für HNO_3 : 0,005, für Cl: 0,01 μg .

werden. Durch die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure entsteht ein roter Niederschlag von Uranylferrocyanid. Die abgezogene Flüssigkeit kann, nach Oxydation mit Salpetersäure, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat, auf Schwefelsäure geprüft werden (54, a, b).

Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfhydrat sind leicht zu destillieren. Ammoniak wird mit Salzsäure festgelegt und als Chloroplatinat nachgewiesen (53, b). Festlegung und Nachweis können durch Anwendung von Phosphormolybdänsäure vereinigt werden. Die Prüfung auf Schwefel in kleinen Mengen von Ammoniumsulfhydrat macht Schwierigkeiten, weil der amorphe Niederschlag von Cadmiumsulfid leicht durch Hydroxyd und Karbonat verdeckt werden kann. Ein gutes Reagens für diesen Zweck ist noch nicht gefunden.

66. Abdampfungsproben.

1. Tropfen von verdünnten Lösungen lassen bei dem Verdampfen in gelinder Wärme gewöhnlich eine scharf gezogene kreisförmige oder elliptische Grenzlinie zurück. Ist der feste Rückstand so geringfügig, daß mit unbewaffnetem Auge nichts wahrgenommen wird, so kommt die Grenzlinie doch oftmals unter der Lupe oder unter einer schwachen Vergrößerung des Mikroskops zum Vorschein. Die Empfindlichkeit der Probe kann durch wiederholten Zusatz der ursprünglichen Lösung zu dem verdampfenden Tropfen gesteigert werden, wenn die Höhe desselben auf die Hälfte vermindert ist.

2. Fehlerquellen. Destilliertes Wasser nimmt bei längerer Berührung mit Glas kleine Mengen von Alkali und Kieselsäure auf. Wasser, welches einige Stunden in einer Pipette bewahrt wurde, die aus einem Röhrchen von leicht schmelzendem Glase gefertigt ist, enthält so viel von diesen Verunreinigungen, daß ein einziger Tropfen

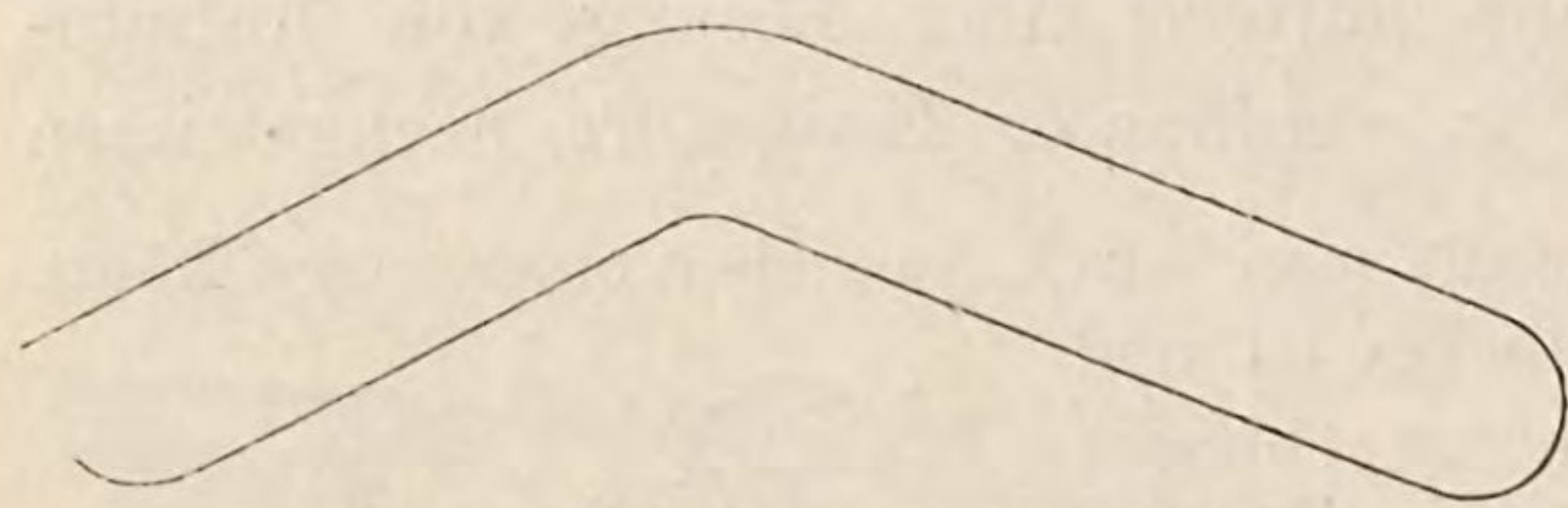


Fig. 78. Destillerröhre zum Reinigen flüchtiger Reagentien. Halbe Grösse.

einen deutlichen Ring hinterläßt. Hartes Glas leistet länger Widerstand, doch findet man nach einigen Tagen ebenso starke Verunreinigung. Bei Arbeiten alltäglicher

Art läßt sich eine Berichtigung anbringen, die wenig Zeit und Mühe erfordert. Man läßt neben den Probetropfen einen Tropfen des benutzten Wassers verdunsten und vergleicht die Rückstände. Für ge-

naue Arbeiten muß das Wasser unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert werden. Zu diesem Zweck können enge Reagierröhren benutzt werden, welche auf halber Länge unter einem Winkel von 120° gebogen und am offenen Ende ein wenig eingezogen sind. Man gießt einige Kubikcentimeter destilliertes Wasser ein und bringt das geschlossene Ende in nahezu horizontaler Stellung über eine kleine Bunsenflamme. Die ersten Tropfen werden zum Reinigen von Glasstab oder Pipette benutzt; den vierten Tropfen kann man für hinlänglich rein nehmen. Diese Bemerkungen finden auch auf die Untersuchung der Reaktion Anwendung (64).

b. Salzsäure, Ammoniak und Ammoniumchlorid greifen auch hartes Glas an. Die zerstörende Wirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure ist weniger auffallend, aber doch keineswegs zu vernachlässigen. Für feine Versuche kann man die flüchtigen Reagentien in derselben Weise wie das Wasser durch Destillation reinigen und die Aufnahme von Verunreinigungen aus dem Glase der Objektträger durch einen Überzug von Kanadabalsam verhindern, doch sind der Fälle nur zu viele, wo diese Vorsichtsmaßregeln den Zweck nicht erreichen lassen. Erwärmen und Abdampfen starker Säuren und ätzender Alkalien auf Glas bleibt bei aller Vorsicht mit einer Fehlerquelle behaftet. Es ist kein Material bekannt, welches allen Anforderungen genügt. Dünne Quarzplatten sind klar und farblos, sie widerstehen den gewöhnlichen starken Säuren sehr gut, werden jedoch von Alkalien und von löslichen Fluoriden angegriffen. Platinblech von ungefähr 0,2 mm Dicke kann nur mit Beleuchtung von oben her gebraucht werden und versagt den Dienst, wenn freie Halogene zugegen sind. Auch verlangt es behutsame Behandlung bei dem Reinigen und Putzen, um nicht durch Knicke und Schrammen verdorben zu werden. Feine parallele Riefen, welche es von den Glättwalzen mitbringt, haben wenig zu bedeuten. Zum Reinigen kann man feinen Kork benutzen, dessen Schnittfläche von Zeit zu Zeit mit einem scharfen Messer erneuert wird. Aufpolieren wird mit weichem Leder und Eisenrot oder stark geglühtem Chromoxyd ausgeführt, mit zeitweiligem Anhauchen. Man führe das Putzmittel in gerader Linie über das Metall, um nicht ein Gewirr unregelmäßig verlaufender feiner Schrammen zu erhalten.

B. Gegeben eine feste Substanz. Man versuche

1. Auflösung; 2. Sublimation.

67. Auflösung.

Für Metalle wende man sogleich Salpetersäure an, und wenn keine Einwirkung erfolgt, ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure. Einzelheiten weiter unten, 114 u. flg., in dem Abschnitt über die Untersuchung von Legierungen. Hat die Substanz kein metallisches Ansehen, so wird sie mit Wasser erwärmt, und falls hierdurch etwas in Lösung gebracht wird (s. Abdampfungsprobe, 66), diese Behandlung dreimal oder viermal wiederholt. Der letzte Auszug kann gewöhnlich beseitigt werden. An einem Teilchen des Rückstandes versuche man die Wirkung von Salpetersäure, an einem anderen macht man einen Versuch mit Salzsäure. Aus mehreren Gründen wendet man zunächst verdünnte Säuren an und setzt nach Bedarf konzentrierte Säure zu. Das Lösungsmittel, welches die beste Wirkung zeigte, dient dann für die weitere Behandlung des ganzen Rückstandes. Während die Auflösung vor sich geht, hat man darauf zu achten, ob Gasblasen entweichen und ob sich ein besonderer Geruch bemerklich macht (65). — Bleibt ein Rückstand, so muß derselbe mit Wasser erwärmt werden, weil einige Nitrate und Chloride in starken Säuren viel weniger löslich sind als in Wasser. Für das Kochen mit Säuren eignet sich Platin und Porzellan besser als Glas (66, b). Bleibt abermals ein Rückstand, so versuche man ein Gemisch von Salpetersäure mit dem dreifachen Volumen Salzsäure. Erfolgt auch hierin keine vollständige Lösung, so erhitze man mit konzentrierter Schwefelsäure und versuche, nachdem der größte Teil der Säure verdampft ist, den Rückstand in Wasser zu lösen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure werden Fluoride, Fluosilikate, Fluotitanate u. s. w. zersetzt; aus unlöslichen Cyaniden wird Cyanwasserstoff (unter Umständen Kohlenoxyd) entwickelt; unlösliche Oxalate werden unter Spaltung der Oxalsäure in Sulfate verwandelt.

Manche unlösliche Substanzen, wie Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Titaneisenerz, Spinell, Wolframit, Niobit, lassen sich durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufschließen, andere unlösliche Verbindungen — Sulfate, Phosphate, die meisten Silikate, Silberchlorid, die Oxyde von Antimon und Zinn — können durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht von Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser für die Auflösung vorbereitet werden.

68. Sublimation.

Als Träger der Proben dient Eisen- oder Nickeldraht von 0,3—0,5 mm Dicke, den man in Stücke von 10 cm Länge schneidet. Die Enden werden auf eine Länge von 4—5 mm platt geschlagen, mit dem Messer oder der Feile gereinigt und durch Ausglühen oberflächlich oxydiert. Ein bis zwei Milligramme der Substanz werden mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zu einem Brei gemacht und auf die flache Spitze eines Drahts gestrichen. Man bringt nun den Draht, 5 mm hinter der Probe, über die Spitze einer leuchtenden Flamme von etwa 15 mm Höhe. Ein Objektträger, den man mit der linken Hand hält, wird so gegen den Draht gestützt, daß die Probe sich etwa 2 mm unter dem Glase befindet, alsdann wird der Draht in gleichmäßiger Bewegung durch die Spitze der Flamme gezogen. Der Erfolg hängt wesentlich davon ab, daß die Probe genügende Hitze erhält, während das Glas verhältnismäßig kalt bleibt. Wird dasselbe zu heiß, oder hält man es in zu großem Abstände über der Probe, so breiten die Beschläge sich zu weit aus und sind alsdann fast unbrauchbar.

69. Sublimate von Oxydationsprodukten.

Die Substanz wird durch Erwärmen mit Salpetersäure, Abdampfen und Befeuchten des Rückstandes mit Wasser für die Sublimation vorbereitet. Von Proben dieser Art kann man Anflüge der folgenden Elemente und Verbindungen erhalten: Schwefel, Selen, Selendioxyd, Arsensesquioxyd, Quecksilber, Tellur, Tellurdioxyd, Antimonoxyd. Die Aufzählung entspricht der Reihenfolge, in welcher dieselben verflüchtigt werden.

Schwefel wird zum größten Teil verbrannt. Der unverbrannte Teil setzt sich in gelben Tröpfchen ab.

Selendioxyd wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel reduziert. Auf kaltem Glas setzt Selen sich als roter pulveriger Anflug ab, dessen Farbe am besten durch das Glas gesehen wird. War das Glas zu warm geworden, so bildet das Selen schwarze Tröpfchen. Ein Teil desselben verbrennt zu Dioxyd, welches einen weißlichen Anflug bildet, und mit einer sauren Lösung von Stannochlorid rot gefärbt werden kann (55. b).

Arsenige Säure sublimiert leicht zu einem weißen feinkörnigen Anflug. Ein Tröpfchen Salzsäure breitet sich unter demselben aus;

das weiße Häutchen schwimmt eine Weile auf der Säure und wird vor dem Zerbröckeln und Sinken runzlich und krystallinisch.

Quecksilber liefert stets metallische Anflüge. Dies gilt auch von dem Sulfid; allein die Verbindungen mit Halogenen bedürfen eines Zusatzes von Natriumkarbonat. Der Anflug von Quecksilber zerstreut sich über eine breite Fläche; er erscheint in durchgehendem Licht schwarz, grobkörnig, in auffallendem Licht sieht man weiße glänzende Kügelchen auf dunklem Felde. Die Reaktion ist empfindlich und in hohem Grade charakteristisch.

Tellur giebt bisweilen metallische Anflüge, dunkel graubraun, beinahe undurchsichtig. Der größte Teil verbrennt zu weißem Dioxyd, welches dem durchgehenden Licht eine bräunliche Färbung giebt. Es löst sich leicht in Salzsäure, in dieser Lösung entstehen auf Zusatz von Caesiumchlorid gelbe Oktaëder (56, b).

Antimonoxyd wird erst in Dunkelrotglut verflüchtigt. Es bildet sehr feinkörnige, nahezu dichte Anflüge, welche in auffallendem Licht bläuliche Färbung zeigen. Von Salzsäure werden sie sogleich gelöst, ohne vorher zu schwimmen und sich zu runzeln. Zu weiterer Unterscheidung von Arsen und Antimon berühre man die Lösung mit einem Platindraht, der in eine Lösung von Kaliumjodid getaucht wurde. Ist nur Arsen zugegen, so wird die Lösung nicht gefärbt, es entsteht ein hellgelber Niederschlag von Arsenjodid, welcher sich in der verdünnten Säure löst und sich aufs Neue bildet, wo dieselbe den

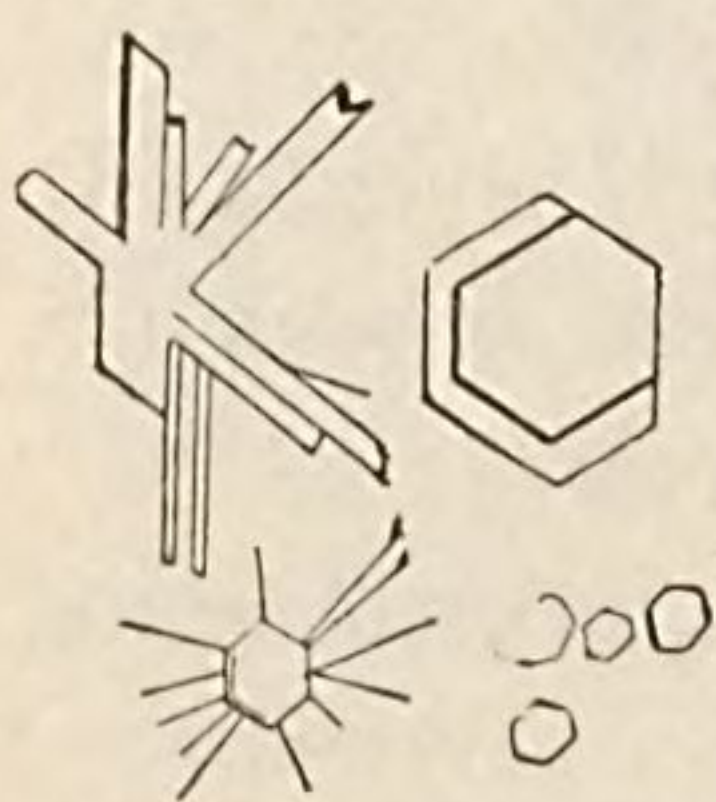


Fig. 79. Arsenjodid.
Vgr. 200.

Anflug berührt. Das Arsenjodid kann aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisieren; es bildet dünne sechsseitige Blättchen und Gruppen dünner Stäbchen von kanariengelber Farbe. Ist nur Antimon zugegen, so wird die Lösung gelb und setzt an der Berührungslinie mit dem Anflug allmählich orange-farbene Dendriten ab. Sind Arsen und Antimon zugegen, so entsteht ein gelber Niederschlag und eine gelbe Lösung, aus welcher, lange nach dem Entstehen des gelben Niederschlages, wenn der Tropfen im Eintrocknen begriffen ist, orange-farbene Dendriten von Antimonjodid krystallisieren.

Arsenige Säure und Selendioxyd. Der Anflug wird, wie oben, mit einem Tröpfchen Salzsäure auf arsenige Säure geprüft; nach einer Minute wird Kaliumjodid zugefügt. Ist Selen zugegen, so färbt die Lösung sich gelb und rotes Selentetrajodid scheidet

sich ab, das Arsenjodid verdeckend. Man lasse den Tropfen eintrocknen, erwärme mit Wasser und konzentriere, bis sich ein gelber Saum von Arsenjodid zeigt. In ähnlicher Weise verfährt man mit der seltener vorkommenden Kombination $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2$. Das Tellur kann gleich zu Anfang mittelst Caesiumchlorid nachgewiesen werden (56, b).

70. Sublimate von Chloriden.

Das Gemisch von Oxyden und Nitraten (69) wird bis zu Dunkelrotglut erhitzt, der Rückstand mit Salzsäure erwärmt und bis zu breiiger Beschaffenheit abgedampft. Für weniger genaue Versuche kann man die Rückstände von den unter 69 besprochenen Sublimationsversuchen auf den Drähten mit Salzsäure befeuchten und trocknen, diese Behandlung wiederholen und darnach zur Sublimation übergehen. Chloridbeschläge erhält man von Cadmiumchlorid, Wismutchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorid und Bleichlorid.

Cadmiumchlorid ist sehr leicht zu verflüchtigen. Der Anflug ist weiß, es sei denn, daß Reduktion zu Metall und Oxydbildung eingetreten ist. An solchen Stellen ist die Farbe des Anfluges ein gelbliches Braun. Weitere Prüfung mit Kaliumoxalat (14, b).

Wismutchlorid sublimiert leicht, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Anflug löst sich in verdünnter Salzsäure und diese Lösung wird durch Kaliumjodid dunkelgelb gefärbt. Weitere Prüfung mit Essigsäure und Kaliumbioxalat (48, a) oder mit Kaliumsulfat (48, c).

Zinkchlorid sublimiert anfangs unzersetzt, später setzt sich auch Zinkoxyd ab, welches von verdünnten Säuren langsam gelöst wird. Man erwärme mit einem Tröpfchen Salzsäure bis zum Eintrocknen, löse den Rückstand in wenig Wasser und prüfe mit einem Übermaß von Natriumkarbonat (13, a).

Cuprichlorid ist anfangs leicht zu verflüchtigen und giebt einen bräunlichen Anflug. Mit steigender Temperatur tritt Zersetzung ein, und von da an ist zur Verflüchtigung des Cuprochlorides die stärkste Hitze erforderlich, welche eine leuchtende Flamme geben kann. Der spärliche Anflug von Cuprochlorid ist weiß. Weitere Prüfung mit Essigsäure, Kaliumnitrit und Bleiacetat (23, a) oder mit Ammonium-Mercurisulfocyanat (23, c). Im letzteren Fall ist ein reichlicher Zusatz von Zinkacetat sehr vorteilhaft.

Bleichlorid verlangt starke Hitze zur Verflüchtigung. Der Beschlag ist graulich weiß, körnig. Er verwandelt sich bei Be-

feuchtung durch Anhauchen in ein Netzwerk von feinen Nadeln. Durch Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser erhält man die gewöhnlichen Formen von PbCl_2 (22, a), mit einer Spur von Kaliumjodid entstehen glitzernde Blättchen von Bleijodid (22, b).

Stannichlorid liefert keine Anflüge; Ferrichlorid sublimiert spärlich, wenn es in grosser Menge zugegen ist; Ferrochlorid und die Chloride von Kobalt und Nickel liefern keine Anflüge. Man kann hiervon Nutzen ziehen, um Zink und Cadmium durch Sublimation zu isolieren. Zu dem Ende schlägt man Kupfer, Blei Wismut u. s. w. aus einer nahezu neutralen Lösung in Salzsäure auf blankem Eisen nieder, verdampft die eisenhaltige Lösung und unterwirft den Rückstand der Sublimation.

Kleine Mengen von Arsen und Antimon können auch bei sorgfältiger Vorbereitung der Proben durch Abdampfen mit Salpetersäure und Ausglühen der Nitate in die Chloridbeschläge gelangen, wo sie dann die Erkennung von Blei und Wismut erschweren. Die Ursache liegt in der Bildung von Arseniaten und Antimoniaten, welche durch Anwendung schwächerer Salpetersäure grossenteils, aber doch nicht ganz vermieden werden kann. Blei kann unter allen Umständen durch Behandlung mit Wasser und Kaliumjodid aufgefunden werden. Man wende hierbei keine Säure an und nicht mehr als eine Spur von Kaliumjodid. Wismut kann mit Kaliumsulfat nachgewiesen werden. Ist kein Antimon zugegen, so verrät Wismut sich neben Blei durch die gelbe Farbe, welche auf Zusatz von Salzsäure in der Lösung entsteht, aus welcher sich Bleijodid abgesetzt hat.

71. Sublimation von Wasser.

Die Prüfung auf Wasser ist leicht genug, wenn man auf mindestens ein halbes Milligramm Wasser rechnen kann. Hierfür wird eine enge Glasröhre ausgezogen wie die nebenstehende Ab-

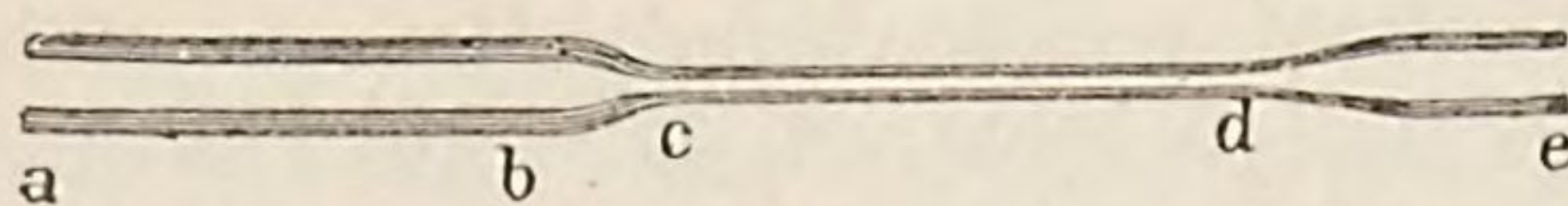


Fig. 80. Proberöhre für den Nachweis von Wasser.
Wahre Grösse.

bildung, Fig. 80 zeigt. Die Probe wird auf einem Streifen Platin oder Glimmer bis b eingeschoben und durch Erhitzen auf 110° und Saugen bei c getrocknet. Alsdann wird die Röhre bei d abgeschnitten und zwischen a und b ausgezogen und zugeschmolzen. Sie wird nun bei c mit einer Pinzette gefasst und

ihr dickes Ende in einer kleinen Bunsenflamme erhitzt. Durch geschickte Verteilung der Hitze kann das Wasser zu einem schmalen Ring kleiner Tröpfchen bei c zusammengetrieben oder als Wasserfaden in dem kapillaren Teil der Röhre gesammelt werden, zu weiterer Untersuchung nach § 65.

Für kleine Mengen von Wasser müssen die Röhren halb so groß genommen werden; 1—1,5 mm im Lichten am dickeren Ende, 0,2—0,3 mm im ausgezogenen Teil; Länge von a bis c, 25—30 mm. Das Trocknen der Proben in solchen Röhren wird in der Art bewerkstelligt, daß man das dicke Ende mit einer heißen Zange faßt und bei c saugt.

Handelt es sich um den Nachweis von weniger als 0,1 mg Wasser, so muß man sich nach einem Indikator umsehen. Wasserlösliche Teerfarben, wie Methylenblau oder Malachitgrün, können zu diesem Zweck dienen. Ein Glasfaden oder ein dünner Draht, an dem Stäubchen des fein gepulverten Farbstoffs haften, wird in den engeren Teil der Röhre eingeführt und während des Erhitzens darin gelassen. Mit dieser Abänderung des Verfahrens gelingt es 0,03 mg Wasser nachzuweisen, jedoch leidet dasselbe an zwei Mängeln — der Indikator wird nicht in der Proberöhre getrocknet und das Ergebnis des Versuchs kann erst nach dem Herausziehen des Drahtes beurteilt werden.

Ein dünner Überzug von Kaliumpermanganat in dem kapillaren Teil der Röhre genügt den angedeuteten Anforderungen, wird aber unbrauchbar, wenn reduzierende Substanzen mit dem Wasser ausgetrieben werden. Um den Überzug herzustellen, bringt man an die Öffnung d ein Körnchen Permanganat und ein Tröpfchen Wasser, erwärmt gelinde und saugt bei a. Der trockene Überzug sieht grau aus, durch Befeuchtung wird er prächtig violett. Solange das staubige Grau in der Nähe der Öffnung bestehen bleibt, kann man überzeugt sein, daß während des Versuches kein Wasser von außen her eingedrungen ist. Die Empfindlichkeit dieses Indikators ist der von Teerfarben gleich, die Grenze der Reaktion liegt bei 30 μ g Wasser.

2. Untersuchung auf nassem Wege.

72. Lösungen in Wasser.

a. Man prüft auf alkalische und saure Reaktion. Ist die Reaktion alkalisch, so hat man zu bedenken, daß durch Zusatz von Säuren

flüchtige Verbindungen entstehen können (CO_2 , H_2S , HCN u. s. w.), und daß die Lösungen Substanzen enthalten können, die in verdünnten Säuren nicht löslich sind (PbSO_4 , PbCrO_4 , SiO_2 , WO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TeO_2 , mehrere Cyanide, Sulfide u. s. w.).

b. In neutralen Lösungen kann die Mehrzahl der schweren Metalle nicht zugegen sein. Man prüfe ein Tröpfchen auf Halogene (60, b), durch deren Anwesenheit Silber ausgeschlossen wird, und auf Schwefelsäure (54, a), deren Anwesenheit Blei, Barium und Strontium¹⁾ ausschließt.

c. Wenn die Lösung saure Reaktion zeigt, so suche man in einem Tropfen derselben nach Halogenen, nach Schwefelsäure, nach Phosphorsäure und Arsensäure (51, b).

73. Lösungen in Salpetersäure.

Fällung von Oxyden und basischen Nitraten.

Ein Teil der Lösung wird auf Ammoniak untersucht (53, b). Der Rückstand wird bewahrt, um später auf Säuren untersucht zu werden (78).

Ein Tropfen wird auf Mercurverbindungen (24, a) und auf Phosphorsäure und Arsensäure untersucht (51, b).

a. Der Rest der Probe wird mit einigen Tropfen Salpetersäure zum Sieden erhitzt und etwa zwei Minuten in Siedhitze erhalten, um Zinn als Dioxyd auszufällen (35, a).

b. Das Abdampfen wird fortgesetzt, bis nur ein kleiner Rest von Feuchtigkeit übrig ist, alsdann wird Wasser zugefügt bis zu dem anfänglichen Volumen. Entsteht ein Niederschlag, so wird die Menge des Wassers verdoppelt, und zur Beförderung des Absetzens erwärmt. Der Niederschlag kann basische Nitrate von Wismut und Quecksilber enthalten, ferner noch Tellurdioxyd. Wenn Phosphorsäure und Arsensäure zugegen waren, so befinden diese sich in diesem Niederschlage und in dem Zinndioxyd (s. 79). Auf Wismut und Tellur prüfe man mit Salzsäure und Caesiumchlorid (48, b; 56, b); auf Quecksilber mit Ammoniumsulfocyanat und Kobaltoacetat (25, c).

74. Fällung von Chloriden und Jodiden.

a. Der bei 73b entfallenden Lösung wird Salzsäure zugesetzt. Hierdurch wird Silber unter allen Umständen gefällt; Thallium

¹⁾ Außerdem noch Wismut und die Metalle der Ceriumgruppe, falls Kalium oder Natrium zugegen sind.

aus Lösungen, die nicht stark verdünnt sind¹⁾, Blei aus einigermaßen konzentrierten Lösungen. Der Niederschlag wird mit Wasser zum Sieden erhitzt. Thallochlorid und Bleichlorid lösen sich und können an der Form der ausfallenden Krystalle erkannt werden (6, a; 22, a). Bleibt ein Rückstand, so wird derselbe mit Ammoniak behandelt, welches Silberchlorid auflöst (7, a). Eine graue oder schwärzliche Trübung weist auf unvollständige Oxydation von Mercuro-nitrat in 73, a. Vgl. 24, a.

b. In der abgezogenen Flüssigkeit kann Wismut und Zinn gelöst sein. Ein Tropfen derselben wird konzentriert und mit Caesiumchlorid geprüft (35, a; 48, b). Alsdann wird die gesamte Lösung abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zu dieser Lösung ein wenig Ammoniumacetat und Ammoniumjodid gefügt. Ein roter Niederschlag weist auf Quecksilber²⁾ (25, a). Ist Kupfer in erheblicher Menge zugegen, so erhält die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von frei gemachtem Jod. Dasselbe wird durch Erhitzen ausgetrieben und ein Tropfen Salzsäure zugesetzt. Erfolgt abermals Gelbfärbung, so weist dieselbe auf Selen; es fällt dann allmählich Selentetrajodid in roten Flocken aus, wobei der Tropfen einen trüben, gleichsam rauchigen Saum zeigt (55, b). Da gleichzeitig Cuprojodid gefällt werden kann, löse man den Niederschlag in Salzsäure, unter Zusatz von Kaliumchlorat, vertreibe freies Chlor und prüfe einen Teil der Lösung nach 23, a oder c auf Kupfer, den Rest mit Stannochlorid auf Selen (55, b).

75. Fällung von Karbonaten.

Zu der Lösung, welche mit Ammoniumjodid behandelt worden ist (74, b), setze man Ammoniak und Ammoniumkarbonat. Hierdurch werden gefällt:

a. Mangan, Eisen, Chrom, Aluminium, Barium, Strontium, sowie ein wenig Blei. Chromsäure und Molybdänsäure können in unlöslicher Verbindung mit Barium und Blei vorkommen, Phosphorsäure und Arsensäure an Eisen und Aluminium gebunden.

Der Niederschlag wird in einem Tropfen Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung durch Kochen mit Kaliumchlorat das Chrom

¹⁾ Spuren von Tl werden mit PtCl_4 aufgesucht (6, c).

²⁾ Zuweilen begleitet durch glitzernde gelbe Blättchen von Bleijodid.

zu Chromsäure, das Mangan zu Superoxyd (10, c) umgesetzt. Die Prüfung auf Chromsäure kann mit Bleiacetat, nach 44, b ausgeführt werden.

b. Ein Übermaß von Blei wird durch Kaliumjodid weggeschafft, danach wird ein Teil der Lösung mit Schwefelsäure auf Calcium geprüft (21, a), mit Caesiumchlorid auf Aluminium (42, a), mit Kaliumferrocyanid auf Eisen (43, a).

c. Ein anderer Teil wird zur Abscheidung und Erkennung von Barium mit Ammoniumfluosilikat versetzt (19, b), wonach Kaliumbichromat und Ammoniak zur Aufsuchung von Strontium benutzt werden kann (20, b).

Ein anderes Verfahren zur Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Blei soll unter 83 besprochen werden.

76. Fällung von Oxalaten.

Die ammoniakalische Lösung (75, a) wird mit Oxalsäure versetzt und danach mit Essigsäure, bis zu saurer Reaktion.

a. Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel und Spuren von Kupfer werden als Oxalate¹⁾ gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure bis zum Dampfen erwärmt. Durch ein Übermaß von Natriumhydroxyd wird Zinkoxyd ausgezogen und durch Zusatz von Ammoniumkarbonat in der alkalischen Lösung nachgewiesen (13, b).

b. Der Rückstand von der Behandlung mit Natriumhydroxyd wird in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung wird Kobalt mit Kaliumnitrit gefällt (11, a), Nickel mit Kaliumnitrit und Bleiacetat (12, a); oder es werden beide zugleich als Doppelphosphate gefällt (11, c; 12, b), diese in Essigsäure gelöst und wie angegeben mit Nitrit behandelt. Auf diese Weise kann die Fällung einer kleinen Menge von Kupfer mit dem Nickel vermieden werden.

c. Die verbliebene Lösung wird konzentriert, wenn nötig, mit Essigsäure angesäuert, und mit Oxalsäure auf Cadmium (14, b), mit Kaliumnitrit und Bleiacetat auf Kupfer untersucht (23, a), oder gleichzeitig auf beide Metalle mittelst Ammonium-Mercurisulfocyanat (14, c).

¹⁾ Durch Uran kann die Fällung mehrerer Oxalate abgeändert werden. Vermutet man die Anwesenheit von Uran, so prüfe man ein Tröpfchen der ammoniakalischen Lösung mit Thallonitrat (50, b). Die Abscheidung kann durch Abdampfen und Ausziehen mit Ammoniak erfolgen, welches die Verbindung nicht löst.

77. Trennung der Alkalimetalle von Magnesium.

Die Lösung, aus welcher mit Oxalsäure Cadmium und Kupfer gefällt sind (76, c), wird abgedampft, der Rückstand geglüht und mit heißem Wasser ausgezogen.

a. Die Oxyde von Beryllium und Magnesium bleiben zurück. Sie werden in Salzsäure gelöst, der Überschuss von Säure wird durch Abdampfen beseitigt, ein Tropfen Wasser und ein kleines Übermaß von Kaliumhydroxyd zugefügt, abermals abgedampft, und mit Wasser ausgezogen. Die alkalische Lösung enthält das Beryllium. Sie wird mit Ammoniumchlorid abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, und nach Austreibung des Übermaßes von Säure mit Kaliumoxalat auf Beryllium geprüft (9). In dem Rückstand von der Behandlung mit Kaliumhydroxyd wird nach Magnesium gesucht (8, a).

b. Der Wasserauszug wird abgedampft. Kaltes Wasser läßt Lithiumkarbonat ungelöst. Man löse dasselbe in einem Tröpfchen Salzsäure, dampfe ab, und prüfe mit wenig Wasser und einem Übermaß von Ammoniumfluorid (3, b).

c. Man dampfe nochmals ab, um beurteilen zu können, ob der Rückstand eine Teilung gestattet. Ist dies der Fall, so prüft man einen Tropfen der Lösung mit Uranylacetat auf Natrium (2, a, b), den Rest mit Platinlösung auf Kalium (1, a). Ist die Teilung nicht zulässig, so wende man sich zu der Reaktion mit Ammoniumfluosilikat (2, c) oder mit Wismutsulfat (2, d).

78. Untersuchung auf Säuren.

a. Die Untersuchung auf Säuren wird abgekürzt durch die vorweggenommene Prüfung auf Phosphorsäure und Arsensäure (73, a) und durch Schlüsse, die sich aus den Ergebnissen der Untersuchung auf Metalle ziehen lassen. Salzsäure wird durch die Anwesenheit von Silber ausgeschlossen, Schwefelsäure durch die Anwesenheit von Barium, Strontium und Blei, Chromsäure durch Blei u. s. w.

b. In dem Anteil der Lösung, welcher auf Ammoniak untersucht wurde (73, a), kann Chromsäure und Vanadinsäure gesucht werden. Vanadinsäure wird aus der alkalischen Lösung durch ein Übermaß von Ammoniumchlorid gefällt (45, a), Chromsäure nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Bleiacetat zur heißen

Lösung (44, b). Die feinen Nadeln des Bleichromats lassen sich recht wohl neben den Bleiverbindungen anderer Säuren erkennen.

c. Molybdänsäure und Wolframsäure werden am besten aus stark angesäuerter Lösung gefällt, durch Zusatz von Ammoniumsalzen und einer Spur von Natriumphosphat (57, a; 58, b). Gilt es, Wolframsäure neben Molybdänsäure nachzuweisen, so wird man schon versuchen müssen, erstere mittelst Salpetersäure zu isolieren (58, a).

d. Borsäure und Kieselsäure sind verhältnismäßig leicht aufzufinden, weil sie durch Destillation mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure von den Metallen und von anderen Säuren geschieden werden können (39; 41, a). Für Borsäure kann außerdem Sublimation mit Ammoniumfluosilikat in Anwendung gebracht werden (41, b).

79. Abscheidung von Phosphorsäure und Arsensäure.

Die Anwesenheit von Phosphorsäure und Arsensäure führt meistens Unannehmlichkeiten mit sich, weil das Verhalten vieler Metalle durch diese Säuren abgeändert wird, und weil sie in allen Abschnitten der Untersuchung zum Vorschein kommen können.

a. Zur Beseitigung derselben kann Ammoniumwolframat oder Zinnoxid angewendet werden, das Wolframat nur für kleine Quantitäten. Es wird in verdünntem Ammoniak aufgelöst zu der stark angesäuerten Probe gebracht. Wenn Ammoniumsalze in genügender Menge zugegen sind, und die Probe mit einem Übermaß von Salpetersäure bei Siedhitze abgedampft wird, kann man durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure eine Lösung erhalten, die frei ist von Phosphorsäure, Arsensäure und auch von Wolframsäure. In zweifelhaften Fällen wiederhole man die Arbeit mit einem kleineren Zusatz von Ammoniak und Ammoniumwolframat. Trübe Flüssigkeiten können durch Abdampfen und Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure geklärt werden.

b. Für größere Mengen von Phosphorsäure und Arsensäure ist die Behandlung mit Zinn und Salpetersäure vorzuziehen. Der stark angesäuerten Probe werden Schnitzel von reiner Zinnfolie zugesetzt, etwa das vierfache der mutmaßlichen Quantität Phosphorsäure. Nach einigen Minuten wird unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erhitzt, um alles Zinn in unlösliches Dioxid zu verwandeln. Nach dem Abdampfen können die Metalle mit heißem Wasser ausgezogen werden (Wismut mit verdünnter Salpetersäure). Phosphorsäure kann

nach diesem Verfahren vollständig entfernt werden; von Arsensäure wird ein Teil zu Sesquioxyd reduziert, welches in Wasser nicht unlöslich ist und von verdünnten Säuren in erheblicher Menge gelöst wird. Mehrere Reaktionen, u. a. die Fällung von Blei als Jodid, können durch dasselbe undeutlich gemacht werden. Man dampfe deshalb auf Platin ab, und erhitze, bis ein Sublimat entstanden ist (69).

80. Trennung der Alkalimetalle (K, Na, Li, Rb, Cs, Tl).

a. Schwefelsäure wird aus der Lösung durch Bariumchlorid entfernt, und ein Übermaß des Fällungsmittels durch Ammoniumkarbonat beseitigt. Alsdann wird die Lösung nach Zusatz von Salzsäure abgedampft und der Rückstand zur Austreibung von Ammoniumchlorid unter einem Deckglase erhitzt. Die zurückgebliebenen Salze werden mit Alkohol ausgezogen, während sie noch gelinde warm sind. Für sehr kleine Proben ist Amylalkohol zu empfehlen, der keine Schwierigkeiten macht durch Anziehen von Wasser und allzu schnelles Verdunsten. Die alkoholische Lösung sammle man in einer Ecke des Objektträgers und erwärme das Glas in einiger Entfernung von dieser Ecke, um das unangenehme Kriechen des Alkohols zu verhindern. Falls Amylalkohol angewendet wurde, muß der Rückstand auf 140° erhitzt werden, um schwere Alkohole zu verflüchtigen, welche sonst durch milchige Trübung der wässerigen Lösung unbequem werden könnten.

b. Man löse in einem Tropfen Wasser, prüfe mit einer Spur von Natriumjodid auf Thallium (6, b), bringe die Hälfte der Probe auf einen gefirnißten Objektträger und prüfe mit Ammoniumfluorid auf Lithium (3, b).

Die andere Hälfte wird abgedampft und auf den Rückstand ein großer Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumchloroplatinat gebracht. Um die Verdunstung möglichst zu beschränken, legt man einen kurzen Objektträger oder ein kleines Uhrglas auf. Zuerst fallen die Chloroplatinate von Thallium und Caesium, als sehr kleine gelbe krystallinische Körner (Tl_2PtCl_6 , beinahe unlöslich, mißt $1-2\ \mu$; Cs_2PtCl_6 $3-5\ \mu$). Nach etwa zwei Minuten erscheinen gut entwickelte Oktaëder ($10-15\ \mu$) von Rubidiumchloroplatinat, welche über einen weit größeren Raum verstreut sind. Vgl. 5, b.

c. Ein Teilchen des Rückstandes von der Behandlung mit Alkohol wird in einen Tropfen Platinlösung (1:50) gebracht. Gelbe Oktaëder

(bis 70 μ) zeigen die Anwesenheit von Kalium an (1, a). Wenn viel Natrium zugegen ist, so kann das Kaliumchloroplatinat lange Zeit gelöst bleiben; ein endgültiges Urteil ist dann erst nach dem Eintrocknen des Probetropfens zu gewinnen. Wenn der Rückstand durch Anhauchen befeuchtet wird, so kommen auch Spuren von Kalium deutlich zum Vorschein.

Schwieriger ist die Auffindung kleiner Mengen von Natrium. Die Reaktion mit Uranylacetat (2, a), welche sich durch Schönheit und schnelle Ausführung empfiehlt, versagt unter diesen Umständen. Man kann sich durch Zusatz von Magnesiumacetat oder Zinkacetat helfen (2, b). Auch kann eine gesättigte Lösung von Kaliumantimoniat gute Dienste leisten. Man bringt einige Körnchen der trockenen Chloride in einen Tropfen des Reagens und beschleunigt die Krystallbildung durch ein Tröpfchen Alkohol (49, d).

81. Lösungen in Salzsäure.

Silber ist ausgeschlossen, dagegen kann Quecksilber zugegen sein, ebenso Thallium, wenn ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure als Auflösungsmittel benutzt wurde. Beide werden durch Stannochlorid ausgefällt.

Aus Lösungen, welche kein Übermaß von freier Säure enthalten, fällt Wasser Oxychloride von Wismut, Antimon und Tellur.

Zinndioxyd kann durch Kochen gefällt werden, am leichtesten aus verdünnten Lösungen und nach Zusatz von Ammoniumnitrat. Zinn und Tellur sind leicht durch ihr Verhalten zu Caesiumchlorid zu erkennen (35, a; 56, b).

Titandioxyd fällt mit Zinndioxyd nieder. Es wird durch Kaliumferrocyanid und verdünnte Salzsäure gelblich braun gefärbt. Zinn wird neben Titan am besten nach vorheriger Reduktion nachgewiesen. Man reduziert auf Zink, unter Befeuchtung mit Salzsäure, spült das Metallpulver auf einen Objektträger, löst in heißer Salzsäure und prüft mit Oxalsäure (34, c) oder mit Goldlösung (34, a). Zirkoniumdioxyd wird nicht gefällt. S. 152, 153.

Antimon macht ernstliche Schwierigkeiten, wenn es gilt, dasselbe in kleiner Menge neben viel Wismut aufzusuchen.

a. Am sichersten verfährt man in folgender Weise. Wismut wird mit Kaliumbioxalat (48, a) oder mit Kaliumsulfat (48, c) nachgewiesen; für den Nachweis des Antimons schmelze man mit dem

fünffachen Volumen Salpeter, bis die Hälfte verflüchtigt ist, ziehe mit heißem Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd aus, konzentriere und fälle mit Natriumchlorid (49, d).

b. Eine zweite Methode, die mehr Vorsicht erfordert, gründet sich auf die Löslichkeit der Oxychlorids (Antimonylchlorids) in Weinsteinsäure. Die gemengten Oxychloride werden mit Wasser und ein wenig Weinsteinsäure erwärmt. Dabei löst sich Antimon und ein wenig Wismut, das letztere als Chlorid. Man dampfe ab, erwärme den Rückstand mit einem großen Tropfen Wasser und ziehe die Lösung von dem Niederschlag von Wismutoxychlorid ab. Nach dem Konzentrieren wird ein Tröpfchen Salzsäure zugesetzt, und mit Kaliumjodid und Caesiumchlorid geprüft (49, a). Gelbfärbung der Flüssigkeit und orangefarbene Krystalle zeigen Antimon an.

Die Prüfung mit Bariumtartrat (Streng) ist für den vorliegenden Fall nicht zu empfehlen, da ihr Gelingen zu sehr von dem Einhalten der günstigsten Verhältnisse abhängt.

82. Untersuchung von Sulfaten.

Lösungen in Schwefelsäure erhält man bei dem Aufschließen von Gesteinsproben mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und bei dem Aufschließen mehrerer seltenen Minerale mit Kaliumbisulfat. Diese Gegenstände sollen in besonderen Abschnitten besprochen werden (88—110; 151—160). Hier ist vor allem eine Eigentümlichkeit der Lösungen in Schwefelsäure ins Auge zu fassen, das häufige Vorkommen von unlöslichen Rückständen, die dem Analytiker bisweilen genug zu denken geben. Viele Sulfate, wie die von Wismut, Zirkonium, Thorium und die der Ceritmetalle bilden mit den Sulfaten der Alkalimetalle und mehrerer bivalenter Metalle schwerlösliche Doppelsalze. Andere, wie die Sulfate der Bariumgruppe, die häufig in den fraglichen Rückständen vorkommen, haben die Neigung, allerlei Verunreinigungen aufzunehmen, Sulfate, Nitrate und Chloride, wodurch starke Veränderungen ihrer Form und Farbe entstehen. Bariumsulfat und Strontiumsulfat erhalten eine gelbliche Farbe, wenn sie aus Lösungen gefällt werden, welche viel Ferrichlorid enthalten. Zugleich nimmt ihre Löslichkeit zu und zwar in stärkerem Maße für Barium als für Strontium. Alle Abänderungen der Krystalle von Schwerspat und Cölestin können auf diesem Wege nachgeahmt werden, und dabei erreichen die Krystalle des Bariumsulfats dieselbe Gröfse

wie die des Strontiumsulfats ($20\text{--}40\ \mu$). Unter denselben Umständen erleidet Calciumsulfat so tief eingreifende Veränderungen, daß es ganz übersehen werden kann. Seine charakteristischen schief abgeschnittenen Stäbe und Zwillinge (21, a) verkrüppeln zu Körnern und quadratischen Plättchen von $10\text{--}20\ \mu$, die mit Strontiumsulfat verwechselt werden können. Eine Veränderung ähnlicher Art wird durch Aluminiumchlorid zuwege gebracht. Aufkochen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat fällt die Sesquioxyde und stellt die gewöhnliche Form des Calciumsulfats her.

83. Trennung der Sulfate der Bariumgruppe (Ba, Sr, Ca, Pb).

Durch Ausziehen mit Wasser kann Calciumsulfat abgeschieden und in charakteristischen Krystallen dargestellt werden. Zu dem Ende wird der Niederschlag von gemengten Sulfaten flüchtig ausgewaschen und mit einem großen Tropfen Wasser erwärmt. Die abgezogene Lösung liefert nach dem Konzentrieren Gipskrystalle, welche im Laufe einer halben Stunde eine ansehnliche Grösse erreichen. Inzwischen wird die Behandlung mit Wasser zwei oder dreimal wiederholt, in der Absicht, die weniger löslichen Sulfate zu konzentrieren und die letzten Anteile von leicht löslichen Sulfaten und von freier Schwefelsäure zu entfernen. Wird alsdann mit Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht gekocht, so krystallisiert nach dem Abziehen und Konzentrieren der sauren Lösung Strontiumsulfat und etwas später auch Bleisulfat; zuletzt erscheint Gips, in langen Nadeln. Ein zweiter Auszug mit heißer Salzsäure liefert gewöhnlich neben den Sulfaten von Strontium und Blei weit größere Rauten und Stäbchen von Bleichlorid (22, a). Das Strontiumsulfat erscheint bei diesem Versuch

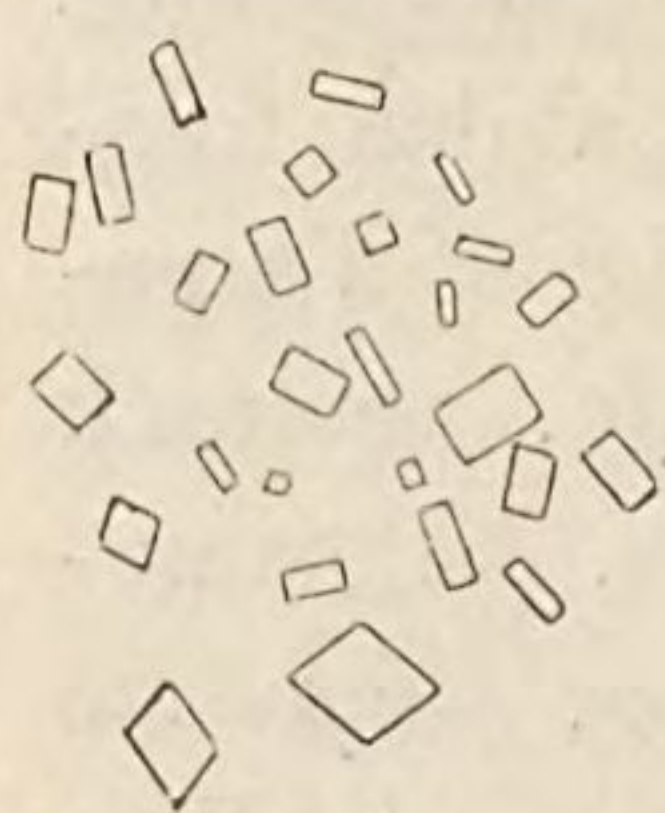


Fig. 81. Strontium-
sulfat aus Salzsäure
krystallisiert.
Vgr. 200.

in Quadraten und Rechtecken von $4\text{--}10\ \mu$, das Bleisulfat in länglichen Sechsecken ($12\text{--}30\ \mu$). Die Krystalle des Bleichlorids sind dreimal so groß wie die des Sulfats. Wenn dieselben sich zeigen, so prüfe man mit einem Körnchen Kaliumjodid (22, b). Ist so viel Blei zugegen, daß sich Strontiumsulfat unter Bleiverbindungen verstecken könnte, so kann man das Bleisulfat mit ätzendem Alkali ausziehen und aus der alkalischen Lösung das Blei als Karbonat niederschlagen (22, d).

Von Bariumsulfat lösen sich nur Spuren in Salzsäure von der angegebenen Konzentration. Nachdem das Blei und der größte Teil

des Strontiums entfernt ist, mische man den trockenen Rückstand mit dem dreifachen Gewicht Natriumkarbonat, schmelze am Platindraht, ziehe mit Wasser aus, löse den Rückstand in Salzsäure und prüfe mit Ammoniumfluosilikat auf Barium (19, b).

84. Untersuchung der gemengten Sulfate von Wismut, Calcium und Natrium.

Aus gemischten Lösungen von Calcium und Wismut fällt Schwefelsäure neben den wohl bekannten Stäbchen und Nadeln von Gips auch Körner und Scheibchen, die mit Krystallen des Doppelsulfats von Kalium und Wismut (1, c) verwechselt werden können. Noch verwickelter gestaltet sich die Sache, wenn auch Natrium zugegen ist. Selbst ein geübtes Auge ist nicht imstande, kleine Gipskrystalle von den Nadelchen des Natrium-Wismutsulfats (2, d) zu unterscheiden. Durch Aufkochen mit Wasser ist die Aufgabe nicht zu lösen; ebenso wenig führt Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure zum Ziel. Am besten wird das Wismut durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht und alsdann durch Zusatz von Kaliumjodid und Wasser (48, d) als rötliches Oxyjodid niedergeschlagen. Aus der abgezogenen gelblichen Flüssigkeit erhält man nach dem Konzentrieren normale Gipskrystalle. Man dampft hierauf ab, glüht gelinde und sucht in dem Rückstand das Natrium mittelst Uranylacetat (2, a). Weitere Verwickelungen, durch Hinzukommen von Sulfaten der Ceritmetalle sollen in dem Abschnitt über seltene Elemente erörtert werden (155).

Zum Schlusse dieses Abschnitts mag darauf hingewiesen werden, daß mikrochemische Methoden vielfach als Hilfsmittel bei quantitativen Untersuchungen in Anwendung kommen können. Der soeben abgehandelte systematische Gang kann gute Dienste leisten, um die quantitative Analyse kleiner Substanzmengen vorzubereiten; daneben sind die im ersten Teil beschriebenen Reaktionen auf einzelne Elemente von Nutzen, wo es gilt, das Auswaschen von Niederschlägen zu verfolgen und an unwägbaren kleinen Proben die Reinheit der ausgewaschenen Niederschläge festzustellen, bevor man zum Trocknen und Glühen übergeht.

II. Anwendung der mikrochemischen Methode auf die Untersuchung von Wasser.

85. Qualitative Analyse von Wasser.

Für eine vorläufige Untersuchung von Wasser ist die mikrochemische Analyse im Vorteil durch Ersparnis von Zeit und durch Umgehung eines weitläufigen verwickelten Apparats. Vierzig Kubikcentimeter sind für Untersuchungen gewöhnlicher Art ausreichend, und eine solche Untersuchung kann, mit Einschluss des Abdampfens, in zwei Stunden ausgeführt werden.

Es mag angenommen werden, daß das Wasser geprüft werden soll auf Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen und Blei; auf Chloride, Phosphate, Sulfate und Karbonate; auf Ammoniak und auf salpetrige Säure.

Alsdann muß eine Portion (a) von ungefähr 20 CC. ohne Zusatz auf 1 CC. konzentriert werden; eine zweite Portion (b) von 10 CC. wird nach Zusatz von zwei Tropfen Salpetersäure auf 1 CC. eingengt; eine dritte (c) wird ebenso behandelt, nach Zusatz von ein wenig Kaliumhydroxyd.

a. Ein Tropfen der konzentrierten Flüssigkeit (a) wird, mit Salpetersäure angesäuert, weiterer Konzentration auf dem Objektträger unterworfen. Hierbei muß etwa vorhandenes Calciumsulfat sofort gefunden werden (21, a). In demselben Tropfen wird mittelst Thallonitrat die Prüfung auf Chloride (60, a) vorgenommen.

Zwei oder drei kleine Tropfen werden unter Zusatz von Calciumacetat auf demselben Fleck verdampft. Der Rückstand wird mit einer warmen Lösung von Gelatine übergossen und an einem kühlen Ort eine Viertelstunde beiseite gelegt. Nach dem Erstarren wird ein Tropfen Salzsäure über der Schicht Gelatine ausgebreitet, welche alsbald Blasen von Kohlensäure zum Vorschein bringt, wenn lösliche Karbonate in dem Wasser zugegen waren (40, b). Hat man einen Schleuderapparat zur Verfügung, so kann der Versuch in solcher Weise abgeändert werden, daß er auch Bikarbonate und freie Kohlensäure anzeigt. Zu dem Ende wird eine Mischung von Ammoniak mit einer Lösung von Calciumacetat zentrifugiert, um Spuren von Calciumkarbonat abzuscheiden. Eine Probe des zu untersuchenden

Wassers wird mit 2 CC. der klaren Mischung in eine Proberöhre gebracht und zentrifugiert bis das Calciumkarbonat sich als fest haftender Überzug auf dem Boden der Röhre abgesetzt hat. Das Absetzen kann durch mäßiges Erwärmen (Eintauchen in warmes Wasser) vor dem Ausschleudern beschleunigt werden. Man kann das Wasser ohne besondere Vorsicht abgießen, ein wenig Gelatinelösung über den Niederschlag ausbreiten und nach dem Erstarren derselben durch Salzsäure die Kohlensäure austreiben.

Ein großer Tropfen der konzentrierten Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert, abgedampft, der Rückstand mit destilliertem Wasser ausgezogen und die abgezogene Lösung zu einem möglichst kleinen Tropfen konzentriert.¹⁾ Dieser Tropfen wird mit Platinlösung auf Kalium (1, a) und nachher mit Natriumphosphat und Ammoniak auf Magnesium (8, a) geprüft.

Ein anderer großer Tropfen wird in derselben Weise behandelt und das hieraus erhaltene Probetröpfchen mit Uranylacetat auf Natrium (2a) untersucht. Wird mit diesem Verfahren keine Reaktion erhalten, so muß ein wenig Magnesiumacetat oder Zinkacetat zugefügt werden (2, b).

Zwei oder drei kleine Tropfen der zweiten Portion (b) werden auf demselben Fleck des Objektträgers konzentriert, zuletzt wird nach Zusatz einiger Körnchen Ammoniummolybdat und eines Tröpfchens konzentrierter Salpetersäure gelinde erwärmt. Ist Phosphorsäure zugegen, so wird man rundliche gelbe Körner von Ammoniumphosphomolybdat (52, b) am Rande des Probetropfens finden. Siedhitze ist zu vermeiden, da sie Bildung von Silicomolybdat veranlassen könnte. Ein anderer Tropfen derselben Portion wird mit Kaliumferrocyanid auf Eisen untersucht. Danach wird ein Ring von Glas oder Draht um den Tropfen gelegt, ein Übermaß von Natriumhydroxyd zugesetzt und ein kurzer Objektträger aufgelegt, auf dessen Unterseite ein Tröpfchen Salzsäure ausgebreitet ist. Man erwärmt gelinde, bis sich an dem aufgelegten Objektträger ein feiner Beschlag zeigt, läßt eine halbe Minute abkühlen, mischt den Beschlag mit der Säure und läßt nach Zusatz von ein wenig Platinichlorid verdunsten. Gelbe Oktaëder zeigen die Anwesenheit von Ammoniak an (53, b). In zweifelhaften

¹⁾ Am besten in der Weise, daß man mittelst einer Kapillarpipette mehrere Tröpfchen nacheinander auf denselben Fleck des Objektträgers setzt, wenn der vorhergehende Tropfen bis auf einen kleinen Rest verdampft ist.

Fällen konzentriere man drei bis vier Tröpfchen auf demselben Fleck und verfähre weiter, wie angegeben. Man vermeidet dabei zugleich jede Möglichkeit von Täuschung durch verspritztes Kaliumsalz.

c. Drei Tropfen von Portion c werden auf demselben Fleck des Objektträgers konzentriert. Dem Rest der Flüssigkeit wird eine Spur Kaliumjodid und einige Stärkekörner zugesetzt. Schließlich berührt man die Probe mit einem in Schwefelsäure getauchten Platindraht. Die Stärkekörner nehmen eine graulich-violette bis schwarzblaue Färbung an, je nach der Menge von Nitrit, die zugegen ist.

Was von den drei Portionen übrig ist, wird in ein Abdampfschälchen gethan, wobei man Sorge trägt, einen etwaigen Absatz von Bleisulfat durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure und Ammoniumacetat in Lösung zu bringen. Man konzentriert, schließlich auf dem Objektträger, unter Zusatz von ein wenig Cupriacetat, fügt nach dem Erkalten einen Tropfen gesättigter Lösung von Kaliumnitrit und zuletzt ein Körnchen Thallonitrat zu. Kleine Würfel ($3\ \mu$), orange-farben bis schwarzbraun, zeigen die Anwesenheit von Blei an (22, e).

III. Untersuchung von Erzen. Aufsuchung von Edelmetallen.

86. Sulfarseniate, Sulfantimoniate.

Bei der Untersuchung von Erzen, die Schwefel, Arsen und Antimon enthalten, können Abweichungen von dem unter I vorgezeichneten Gange der Untersuchung vorkommen, die besondere Berücksichtigung verlangen.

a. Die Behandlung mit Salpetersäure, Abdampfung und Sublimation wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt (67, 68). Dabei werden Arsen und Antimon als Oxyde isoliert. Ist Quecksilber zugegen, so wird dasselbe als metallischer Beschlag zum Vorschein kommen (69). Wird der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, so bleiben unlösliche Sulfate von Blei und Barium zurück, gemengt mit unlöslichem Ganggestein.

b. Bei der Untersuchung auf nassem Wege ist man vor die Wahl gestellt, ob man jede Untersuchung mit der immerhin umständlichen Abscheidung von Arsensäure anfangen, oder sich in anderer Weise mit dem abweichenden Verhalten der Arseniate abfinden will.

Folgt man dem gewöhnlichen Gange, so kann es vorkommen, daß man mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat (75) keine Karbonate, sondern ausschließlich Arseniate und Doppelarseniate erhält. Eisen und Aluminium werden als amorphe Arseniate gefällt; Mangan, Kobalt, Nickel, Zink und Kupfer als krystallinische Doppelarseniate, welche nicht von den gleichzeitig niederfallenden Doppelarseniaten des Calciums und Magnesiums zu unterscheiden sind. Mangan und Kobalt können als Superoxyde abgeschieden werden, durch Erhitzen der Nitate bis zu beginnender Schwärzung und Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure; Nickel und Kupfer als Tripelnitrite (12, a; 23, a), mit weiterer Trennung durch Reduktion auf Eisen. Für die Aufsuchung von Zink kann man verschiedene Wege einschlagen; man kann das Doppelarseniat durch Erwärmen mit Natriumkarbonat zersetzen (13, a); man kann mit Salzsäure abdampfen und die Chloride der Sublimation unterwerfen (70); man kann auf blankem Eisen, unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure einen Teil der Metalle ausfällen und in der Lösung das Zink mit Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd suchen (13, a, Schluß) oder abdampfen und sublimieren.

Hat man mit gemengten Erzen zu thun, die viel Arsen enthalten, so häufen sich die Schwierigkeiten, und man läuft Gefahr, den einen oder anderen Gemengteil zu übersehen. Man entferne deshalb in solchen Fällen das Arsen zu Anfang der Untersuchung; zunächst und zum größten Teil durch Sublimation, den Rest durch Zinn und Salpetersäure, nach 79, b.

c. Eine andere Abweichung von dem oben beschriebenen systematischen Gange ergibt sich, wenn etwa größere Mengen Erz — einige Centigramme — zur Verfügung stehen. Alsdann kann es vorteilhaft sein, einige Milligramme der zu untersuchenden Substanz in gebräuchlicher Weise auf Kohle mit einer kleinen Lötrohrflamme zu behandeln, und zunächst die hierbei entstandenen Beschläge, weiterhin den abgerösteten Rückstand mikrochemischer Untersuchung auf nassem Wege zu unterziehen.

In weißen oder hellgrauen Beschlägen können in großem Abstände von der Probe vorkommen: As_2O_3 , KCl , NaCl ; in kleinerem Abstand: PbCl , Sb_2O_3 , CdO (durch braunrote Farbe gekennzeichnet), PbSO_4 , ZnO . In gelben Beschlägen können sich, nahe bei der Probe, zusammenfinden: PbO , Bi_2O_3 , SnO_2 .

Man nehme durch Abschaben mit einem spitzigen Messer kleine Proben der verschiedenen Beschläge, wobei ein wenig mitgeführte Kohle nicht schadet und erwärme zunächst mit Wasser, danach mit Salzsäure. Bleisulfat bleibt grösstenteils, Zinndioxyd bleibt vollständig zurück.

In den Wasserauszügen prüft man mit Platinichlorid auf Kalium (1, a), mit Uranylacetat auf Natrium (2, a, b), mit Kaliumjodid auf Blei (22, b); in den sauren Lösungen ist mittelst Kaliumjodid Arsen (69), Blei (70), Antimon (69) und Wismut (70), mittelst Natriumkarbonat Zink (13, a) aufzufinden. Bleisulfat kann durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und mittelst Natriumbikarbonat in Bleikarbonat (22, d) umgesetzt werden. Um Zinn nachzuweisen (35, a), muß ein Pröbchen durch Glühen mit Natriumkarbonat am Platindraht aufgeschlossen werden.

87. Aufsuchung von Edelmetallen.

Auf den ersten Blick scheint es leicht genug, Gold und Platin mit Salpeter-Salzsäure auszuziehen, das Platin mit Caesiumchlorid, das Gold mit Stannochlorid nachzuweisen und schliesslich Silberchlorid mit Ammoniak auszuziehen und aus dieser Lösung krystallisieren zu lassen. Nach einigen Versuchen mit armen Erzen erweist sich dies Verfahren nur für Silber als zuverlässig. In einigen Fällen stößt man auch mit dem Silber auf eine Schwierigkeit, da gediegen Gold mit 50% Silber an Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure kaum etwas abgibt.

Kleine Mengen von Gold und Platin können aus der Lösung verschwinden, wenn das freie Chlor und der Überschufs von Säuren ausgetrieben werden. Wahrscheinlich entstehen Chloroaurate und Chloroplatinate, die in stark verdünnten Säuren unlöslich sind. Statt aufs neue mit Salzsäure auszuziehen, kann man, mit viel mehr Aussicht auf Erfolg, Abscheidung auf trockenem Wege zu Hilfe nehmen.

a. Als Beispiel möge ein kiesführender Quarzit gewählt werden. Derselbe wird gestampft, und etwa zwei Gramm des ziemlich feinen Pulvers in einem kleinen Porzellantiegel mit starker Salpetersäure erwärmt, wobei die Hitze langsam bis zu beginnender Rotglut gesteigert wird. Der Rückstand wird mit dem zweifachen Volumen Borax und 0,2 gr Blei auf Kohle in der Gebläseflamme geschmolzen. Die Flamme muß so geleitet werden, daß die geschmolzene Masse

mehrmals umgewendet wird, um alle Metallkörner zusammenfließen zu lassen. Nach dem Erkalten trennt man das Blei durch einige leichte Hammerschläge von der Schlacke, schlägt es in Papier ein und klopft die Schlacke möglichst vollständig ab. Es folgt nun ein Abtreiben mit einer kleinen spitzen Lötrohrflamme, auf einem Stück Kreide, welches man in derselben Weise mit einem Grübchen versieht, wie eine Lötrohrkohle. Wenn das Metallkorn auf ein Viertel seines anfänglichen Durchmessers verkleinert ist, läßt man dasselbe erkalten, bricht es los und reinigt es von Kreide und Glätte durch Klopfen und Reiben zwischen Papier. Das Schmelzen und Abtreiben erfordert zehn bis fünfzehn Minuten. Das Metallkorn wird schließlich im Stahlmörser ausgeplattet, um die Behandlung mit Salpetersäure zu erleichtern.

b. In den meisten Fällen braucht man nicht das Zerfallen des Bleiplättchens abzuwarten. Die Oberfläche schwärzt sich schnell in der Salpetersäure und es werden dunkelfarbige schwere Teilchen abgeworfen. Man ziehe alsdann die Lösung ab und streife von dem Blei unter heißem Wasser den dunklen Überzug mit einem Platindraht ab. Nach dem Absetzen kann die überstehende Flüssigkeit weggegossen werden. Die saure Lösung wird mit Schwefelsäure abgedampft und aus dem Rückstand mit heißem Wasser Silbersulfat ausgezogen. Setzt die Lösung nach dem Konzentrieren klare rhombische Pyramiden ab, so überzeugt man sich vollends mit Kaliumbichromat (7, b) von der Anwesenheit des Silbers. Ist sie arm an Silber, so greife man zu der Prüfung mit einer Spur von Ammoniumchlorid und einem Übermaß von Ammoniak (7, a).

c. Die schwarzen Teilchen sind auf Gold und Platin zu untersuchen. Man löse dieselben durch Erwärmen mit einem Tropfen Salpetersalzsäure, dampfe vorsichtig ab, füge ein Tröpfchen Wasser zu und ein Körnchen Rubidiumchlorid. Ist vorwiegend Gold zugegen, so scheiden sich monokline gelbe Prismen von Rubidiumchloroaurat aus, denen kleine bräunlichgelbe Oktaëder von Rubidiumchloroplatinat folgen. Diese Oktaëder erscheinen gleich zu Anfang, wenn der Gehalt an Platin irgend erheblich ist. Versagt die Reaktion auf Gold, so füge man ein Körnchen Thallonitrat zu (26, b). Nach diesem Verfahren kann das Gold von Erzen, die 30 gr. in 1000 Kg enthalten, leicht in 1 gr Substanz nachgewiesen werden. Für Platin liegt die Grenze bei 3 gr in 1000 Kg.

IV. Mikrochemische Untersuchung von Gesteinen.

Bei der Untersuchung von Gesteinsproben pflegt man die mikrochemische Analyse heranzuziehen, wenn die Bestimmung auf Grund krystallographischer und physischer Untersuchung Schwierigkeiten macht oder Unsicherheit bestehen läßt. Demgemäß greifen bei Untersuchungen dieser Art mikrochemische Reaktionen und krystallographische und physische Kennzeichen ineinander und müssen einander unterstützen. Hieraus erklärt sich die häufige Bezugnahme auf diese Kennzeichen, welcher man auf den folgenden Seiten begegnen wird.

1. Untersuchung von Schliffen.

88. Reinigung von Dünnschliffen.

Fertige Dünnschliffe sind kein geeignetes Material für mikrochemische Untersuchung. Die Deckgläser müssen nach genügender Erweichung des Kanadabalsams durch vorsichtiges Erwärmen über den Rand des Objektträgers geschoben und abgehoben werden. Aufkochen des Balsams hat leicht zur Folge, daß der Schliff von dem Objektträger abgehoben wird und am Deckglase haftet; durch ruckweises Schieben wird er meistens in kleine Bruchstücke zerrissen, die sich zu einem unordentlichen Haufen übereinander schieben. Ist das Abschieben des Deckglases gelungen, so wird das Präparat, während es noch gelinde warm ist, mit Baumwolle abgewischt, die mit Terpentinöl getränkt ist, hierauf mit einem in Spiritus getauchten leinenen Lappen. Zu völliger Reinigung dient Wasser, welches in gleichförmiger Schicht, ohne fettige Streifen, von dem Präparat ablaufen muß. Bruchstücke kann man auf einen Platinspatel überschieben und sie auf demselben zum Glühen erhitzen. Dies abgekürzte Reinigungsverfahren ist nicht statthaft, wenn nach Karbonaten gesucht werden soll.

89. Untersuchung auf harte Mineralien.

Man gehe vom Schleifen zum Polieren über, sobald ziemlich viele durchsichtige Flecke auftreten. Der größte Teil des Schliffes pflegt dann noch nahezu undurchsichtig zu sein. Will man Schliffe dieser Art bestellen, so kann man die Dicke für dunkelfarbige Gesteine zu 0,15—0,2 mm, für hellfarbige zu 0,2—0,3 mm ansetzen.

Für das Feinschleifen und teilweise Polieren eignet sich eine Schleifplatte von Gufseisen, die einige Tage für gröbere Schleifarbeit gedient hat. Das Feinschleifen geschieht mit geschlämmtem Schmirgel und so viel Wasser, daß ein dünner Rahm entsteht. Vor dem Polieren wird fast aller Schmirgel durch Abwischen entfernt, der letzte Rest wird mit Wasser und einem Stück Glas verrieben und während des Polierens wird von Zeit zu Zeit reichlich Wasser zugefügt. Wenn Quarz zugegen ist, so zeigen sich alsbald scharf begrenzte glänzende Flecke. Die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Gemengteile Politur annehmen, ist durch ihre Härte bedingt, und fast ebenso sehr durch ihre Zähigkeit und durch die Abwesenheit von Spaltungsrichtungen. Obenan stehen Spinell und Zirkon, nahe dabei Turmalin, welcher hierdurch leicht zu Anfang der Untersuchung aufgefunden und von Hornblende und Biotit unterschieden werden kann. Kurz danach wird der Quarz glänzend, ziemlich gleichzeitig mit Cordierit und Granat. Chalcedon und Jaspis zeigen sich nur wenig später, während es noch eine Weile dauert, bis gemeiner Opal, Olivin, Rutil, Magnetit, Chromit, Hämatit und Pyrit glänzend werden. Die Durchschnitte von Granatkrystallen sind meistens mit tiefen Spalten durchzogen; Olivin behält ein staubiges Ansehen, unter der Lupe erscheint er genarbt. Rutil, Magnetit u. s. w. zeigen metallischen Glanz, jedoch nicht in dem Mafse, wie man es nach dem Ansehen von Krystallen erwarten möchte. In merklichem Abstand folgen die Pyroxene; der gemeine Augit durch unregelmäßige Sprünge und durch den rechteckigen oder achtseitigen Umriss der Querschnitte gekennzeichnet. Etwas später kommt Epidot zum Vorschein, und zuletzt Hornblende. Die Feldspate nehmen auf Eisen nur geringen Glanz an; um sie zu polieren, muß man eine Zinkplatte und feines Glas- oder Bimsteinpulver nehmen. — Zu Beobachtungen während der Bearbeitung genügt in den meisten Fällen eine Lupe, welche achtfache Vergrößerung giebt; für weitere Untersuchung benutzt man schwächere Vergrößerungen (20 — 50 fache) des zusammengesetzten Mikroskops und bringt dabei die Präparate in geneigter Lage auf den Objekttisch (vergl. 114, Schluß), so daß die polierten Stellen spiegeln.

90. Ätzung polierter Schliffe.

Spiegelglanz kann man durch Polieren mit Eisenrot (Fe_2O_3) auf feinfaserigem Holz oder auf einer Platte aus gleichen Teilen Harz

und Schellack erhalten. Man gebraucht hierbei wenig Wasser und setzt das Polieren fort bis die Fläche trocken wird.

Solche vollständig polierte Schliffe werden bisweilen gebraucht, wenn es gilt, in einer Gesteinsprobe die Verteilung von Substanzen zu ermitteln, welche von Säuren angegriffen werden. Der Schliff wird mit Wachs oder Kanadabalsam in der Mitte einer Glasplatte angekittet, und diese als Deckel auf eine Krystallisierschale gelegt, in welcher sich rauchende Salzsäure mit einigen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium befindet, so daß der Schliff in einer Entfernung von 1—1,5 cm über der Säure hängt. Olivin wird in einer halben Stunde geätzt; für Labradorit muß man eine Stunde rechnen. Auf den angegriffenen Gemengteilen findet man Tröpfchen von gesättigten Lösungen; man nimmt diese mit Kapillarröhrchen auf und bewahrt sie darin für spätere Untersuchung. Sieht man hiervon ab und hat nur Ätzung im Auge, so genügt eine kürzere Behandlung mit rauchender Salzsäure, bei gelinder Wärme. Nach dem Spülen und Trocknen wird der Schliff mit einer schwachen Vergrößerung untersucht, zunächst in horizontaler Lage, später in geneigter Stellung, mit teilweiser und gänzlicher Abblendung des Unterlichts.

91. Prüfung auf Karbonate.

Zur Auffindung eingesprengter Karbonate wird der Schliff mit einem Tropfen Wasser unter ein Deckglas gebracht, ein Tropfen Salzsäure an eine Kante des Deckglases gesetzt und an die gegenüber liegende Kante ein Streifen Filtrierpapier geschoben. In dem Maße, wie das Wasser aufgesogen wird, dringt die Säure zwischen Schliff und Deckglas ein, dabei wird die freigemachte Kohlensäure durch das Deckglas am Entweichen gehindert. Ein anderes Verfahren, welches vollkommene Lokalisierung der Kohlensäureentwicklung gestattet, ist unter 40, b beschrieben.

92. Färbung geätzter Schliffe.

Die Kieselsäure, welche bei der Zersetzung von Silikaten durch starke Säuren zurückbleibt, absorbiert basische Teerfarbstoffe und hält dieselben ziemlich fest gebunden. Fuchsin, welches vom Verfasser im Jahre 1871 angegeben und 1882 von ihm abermals, von Haushofer im Jahre 1885 empfohlen wurde, ist allgemein in Gebrauch gekommen. Es färbt sehr stark, und die bläulich roten Flecke und

Adern fallen sogleich auf, sie mögen noch so klein sein. Bei alledem sollte man dies Färbemittel fallen lassen, weil es von starkem Licht und von Kanadabalsam verändert wird, und die Neigung hat, Flocken und Häute abzusetzen an allen Stellen des Schliffes die nicht vollkommen glatt und rein sind. Malachitgrün ist frei von diesen Mängeln, dabei übertrifft es Fuchsin an Färbevermögen und löst sich willig in kaltem Wasser. Methylenblau kommt dem Malachitgrün in Färbevermögen und Löslichkeit nahe, ist jedoch nicht ganz frei von dem Fehler, zufällige Häutchen abzusetzen. Safranin des Handels (Tolusafranin) ist weniger löslich als die vorgenannten Farbstoffe. Es erfordert heißes Wasser und giebt nicht so lebhaft Färbung wie Methylenblau. Dieser Mangel wird einigermaßen durch die Abwesenheit zufälliger Häutchen ausgeglichen. Chrysoidin und Bismarckbraun eignen sich nicht zum Färben von Kieselsäure. Die Farbe fällt matt aus und wird durch Auswaschen mit heißem Wasser zum größten Teil ausgezogen.

93. Verfahren bei dem Färben.

Um die Färbung zu voller Geltung zu bringen, muß man die Schliffe sehr dünn machen (0,04—0,08 mm) und darauf bedacht sein, bei dem Feinschleifen alle Schrammen und vom Rohschleifeu zurückgebliebene Körnung zu vertilgen.

Basische Gesteine werden mit konzentrierter Salzsäure geätzt, saure Gesteine, wie Quarzporphyre, Syenite und die meisten Granite, müssen mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt werden. Die geätzten Schliffe werden abgespült, mit einer gesättigten wässrigen Lösung des Farbstoffs übergossen und für eine Viertelstunde beiseite gelegt. Ein kleiner Zusatz von Ammoniak und gelegentliches Erwärmen pflegen sich nützlich zu erweisen. Nach dem Abpinseln und Spülen in warmem Wasser können die Präparate in nassem Zustande untersucht oder in Kanadabalsam eingelegt werden. Zufällige Flecke und Häutchen werden am schnellsten durch Überfahren mit Salzsäure und schnelles Spülen mit reichlichem Wasser beseitigt.

94. Färbung der Mineralien.

Orthoklas, Albit, Oligoklas, Augit, Hornblende, Epidot und Granat werden in unverwittertem Zustande nicht gefärbt. Sie werden auch von konzentrierter Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Risse

und Glaseinschlüsse in den Krystallen können durch Färbung sehr gut sichtbar gemacht werden.

Labradorit, Leucit, Olivin nehmen gewöhnlich an den Rändern der Krystalldurchschnitte stärkere Färbung an als in der Mitte. Cordierit zeigt dasselbe Verhalten wie Labradorit. Er kann durch Ätzen und Färben leicht von Quarz unterschieden werden, in Quarz werden nur

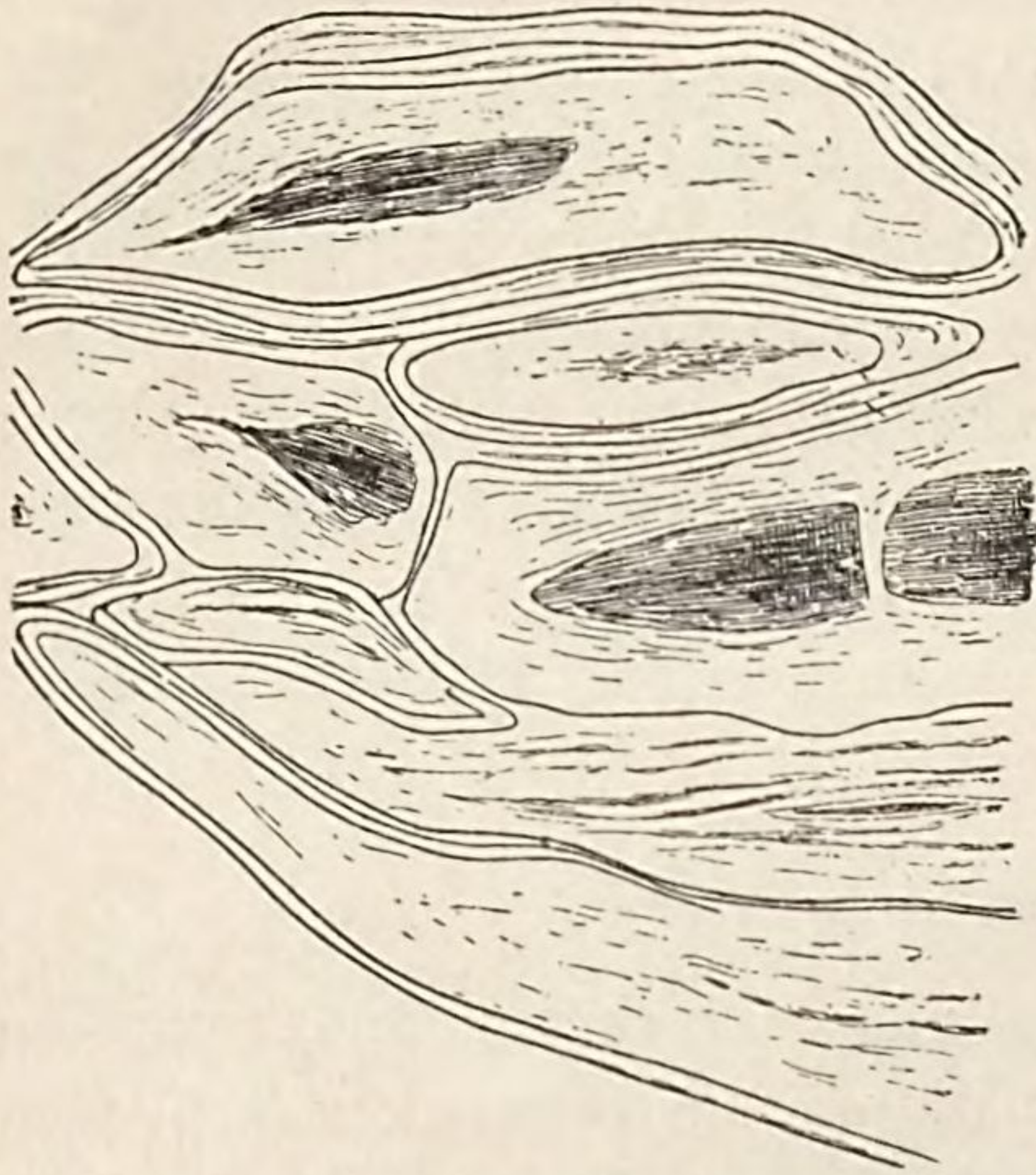


Fig. 82. Gelber Serpentin von Snarum, Norwegen, mit Malachitgrün gefärbt. Vgr. 60.

die Sprünge gefärbt. Serpentin zeigt ungleiches Verhalten. Einige Abänderungen können ohne vorhergehende Ätzung gefärbt werden, andere erfordern Ätzung mit Salzsäure. Bisweilen kommt dabei auf Schliffen von gleichförmig wachsähnlichem Ansehen ein Netzwerk von überraschender Feinheit und Schärfe zum Vorschein.

Chlorit und Glimmer können ohne vorhergehende Ätzung gefärbt werden; die färbende Lösung dringt zwischen den Blättchen ein. Dasselbe gilt für Talk und

für einige Abänderungen von Steatit. Für Chloritschiefer, Glimmerschiefer und Talkschiefer ist eine Lösung von Safranin zu empfehlen, um die Struktur und Zusammensetzung dieser Gesteine bloßzulegen. Sollte die gerunzelte Oberfläche mit Farbstoff überladen sein, so kann durch Überfahren mit Salzsäure und reichliches Abspülen mit kaltem Wasser Abhilfe geschafft werden.

Anorthit, Nephelin, Eläolith, Sodalith und andere Mineralien, welche leicht mit Salzsäure gelatinieren, werden nach dem Ätzen schon durch Safranin lebhaft gefärbt.

95. Färbung der Grundmasse von Gesteinen.

Die Grundmasse pyrogener Gesteine ist meistens leichter zu färben als die darin ausgeschiedenen Krystalle. Oft zeigt sich besonders lebhaft Färbung da, wo Krystalle und Grundmasse aneinander grenzen, auf grössere Porosität oder weiter fortgeschrittene Verwitterung längs diesen Berührungsflächen deutend.

Auf Quarzporphyren und Rhyolithen von homogenem Ansehen bringt Ätzung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure und Färbung mit Malachitgrün bisweilen perlitische Risse und Fluidalstreifung zum Vorschein.

Ältere basische Gesteine werden zweckmäßigerweise zweimal gefärbt; das erste Mal nach Ätzung mit Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht, das zweite Mal nach Anwendung rauchender Säure.

Basalt wird leicht und lebhaft gefärbt, wenn Mineralien der Nephelingruppe und Melilith in der Grundmasse stark vertreten sind, ebenso wenn dieselbe hauptsächlich aus basischem Glas besteht.

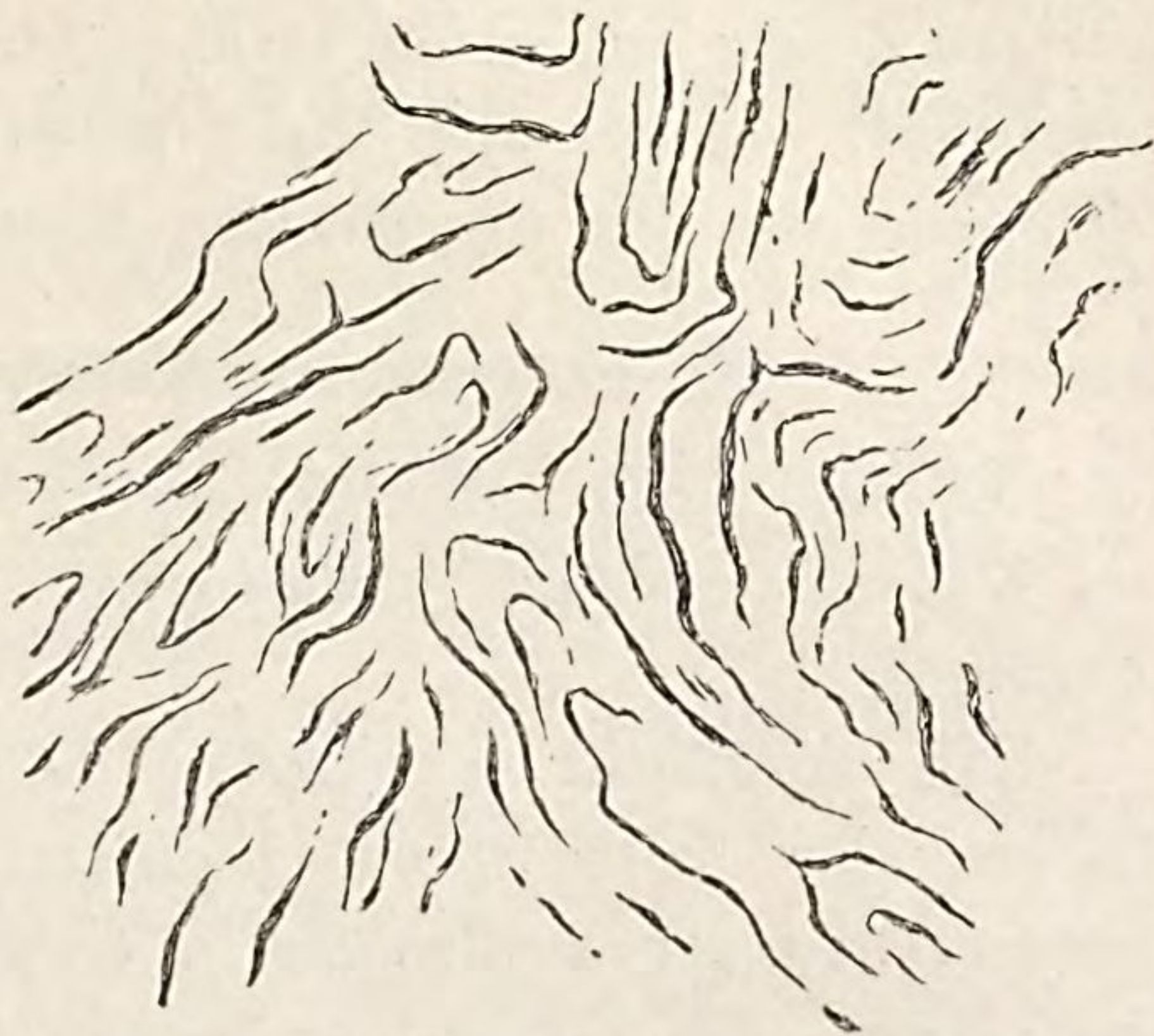


Fig. 83. Halbglasiger Quarzporphyr, Denver, Colorado, mit Malachitgrün gefärbt. Vgr. 90.

96. Prüfung auf Phosphorsäure und auf Chlor.

Die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat (52, b) kann in solcher Weise abgeändert werden, daß sie mit Vorteil auf Schliffen angewendet werden kann für lokalisierte Nachweisung kleiner Teilchen von Apatit und Phosphorit. Die gebräuchliche Lösung von Ammoniummolybdat muß hierfür einen starken Zusatz von Molybdat und Salpetersäure erhalten, um auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell reagieren zu können. Erwärmung ist zu vermeiden, um nicht Bildung von Silicomolybdat herbeizuführen. Die mikroskopischen Krystalle von Apatit in den Schliffen werden gelöst und ihre Phosphorsäure wird in unmittelbarer Nähe als gelbes Phosphomolybdat niedergeschlagen. Die Schliffe machen den Eindruck als ob sie gefärbt wären, obgleich es sich in Wirklichkeit nicht um Färbung handelt, sondern um eine lokalisierte Fällung.

Das Chlor von Apatit und Sodalith kann auf Schliffen mittelst einer stark angesäuerten Lösung von Silbernitrat nachgewiesen werden. Kurz nach dem Abspülen mit Wasser fallen die weißen Tüpfel von Silberchlorid nicht sonderlich auf, bei gutem Tageslicht färben sie sich nach 5 Minuten bläulich oder violettlich grau. Bei schwachem

Licht kann durch Übergießen mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat nachgeholfen werden, noch besser durch gleichzeitigen Zusatz von einem Hydroxylaminsalz. Die Reaktion ist streng lokalisiert, verlangt aber einen geübten Beobachter, weil die Färbung oft wenig von den umgebenden Mineralien absticht.

97. Prüfung auf Kalium und Aluminium.

Es sind noch zwei lokalisierte Reaktionen kurz zu beschreiben, auf Kalium und auf Aluminium, beide für häufigen Gebrauch zu umständlich.

Die sorgfältig gereinigten Schliffe werden in einer bleiernen Büchse eine halbe Stunde Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt; hiernach werden sie in einem Platintiegel mit Schwefelsäure geräuchert. Es werden nur wenige Tropfen konzentrierter Säure in den Tiegel gethan und eine dicke Lage Asbest darauf, um Spritzen zu verhüten. Damit kein Abtropfen der verdampften Säure statthabe, legt man statt des Deckels von Platin ein Stück ausgeglühter Asbestpappe auf, und fährt mit Erhitzen fort, bis alle Säure verdampft ist. Die Schliffe sind alsdann für die Prüfung auf Kalium genügend vorbereitet. Sie werden dabei mit einer Lösung von Platinichlorid übergossen, welcher ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt ist. Es zeigen sich sogleich gelbe Flecke, welche sich im Laufe einer halben Minute vollständig entwickeln und die Umrisse von Orthoklaskrystallen recht scharf wiedergeben. Zum Abspülen dient Spiritus.

Schliffe, welche auf Aluminium untersucht werden sollen, erfordern weitere Vorbereitung durch Eintauchen in verdünntes Ammoniak. Nach ungefähr zwei Minuten legt man sie zum Trocknen auf Filtrierpapier. Die Prüfung geschieht durch Färben in einer Lösung von Kongorot (42, c) und reichliches Waschen mit kaltem Wasser.

98. Zerteilung von Schliffen.

Stufenweise Zersetzung und Auflösung kann bei der Untersuchung von Gesteinen vorzügliche Dienste leisten.

Die Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf die allgemein verbreiteten Gemengteile von Gesteinen ist bereits unter 94 und 95 besprochen.

Für tieferen Eingriff kann man Kieselfluorwasserstoffsäure (Bořicky) oder Mischungen von Ammoniumfluorid und Salzsäure benutzen; ver-

langt man schnelle Wirkung, so wende man Fluorwasserstoffsäure an, rein oder mit rauchender Salzsäure gemischt.

Kieselfluorwasserstoffsäure ist ein schwaches Lösungsmittel, mehr für oberflächliche Ätzung geeignet als zur Zerteilung von Gesteinsplättchen.

Ammoniumfluorid, in Salzsäure gelöst, zeigt sehr ungleiche Wirkung, je nach der Konzentration der Salzsäure. Bei Anwendung einer Säure von 1,12 sp. Gewicht hat man bisweilen, zumal für basische Gesteine, lange zu warten, bis der verlangte Grad von Zerteilung erreicht ist; mit rauchender Salzsäure erhält man ein Lösungsmittel, welches reiner Fluorwasserstoffsäure an Wirksamkeit nahe kommt. Fluorwasserstoffsäure kann durch Zusatz von Wasser und von Salzsäure den meisten Gesteinen angepasst werden. Für schwerlösliche Diabase und Gabbros fügt man rauchende Salzsäure zu, für quarzreiche Granite und Porphyre verdünnt man mit dem gleichen oder gar mit dem zweifachen Volumen Wasser. Die Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln kann in einem flachen Platinschälchen (Tiegeldeckel) oder auf breiten gefirnissten Objektträgern (dünne Platten von Celluloid, mit ein wenig Kanadabalsam unter Druck auf erwärmtes Glas gekittet, sind hierfür vorzüglich geeignet) vorgenommen werden. Im letzteren Fall hat man den Vorteil, unter dem Mikroskop den Vorgang im einzelnen verfolgen zu können. Das Objektiv wird durch ein rundes Deckglas geschützt, welches mit einem Tropfen Wasser oder Glycerin angeklebt ist; überdies legt man ein kleines gefirnisstes Uhrglas auf, wenn mit rauchender Säure gearbeitet wird.

99. Ätzung und Zerteilung mit Fluorwasserstoffsäure.

a. Quarz wird von Fluorwasserstoffsäure schnell aufgelöst, so daß an den Stellen, wo sich größere Quarzkörner befanden, durchgehende Löcher in den Präparaten entstehen.

Feldspat schrumpft und wird trübe, schließlic undurchsichtig und weiß durch Umwandlung in schwerlösliche Fluosilikate und Fluoaluminate.

Olivin wird narbig und gefurcht, Übrigens wird derselbe von Fluorwasserstoffsäure weit langsamer angegriffen als von Salzsäure.

Granat, Vesuvian, Cordierit, Chlorit, Talk und Glimmer werden allmählich trübe und undurchsichtig, ohne viel zu schrumpfen.

Eine glasreiche Grundmasse wird zuweilen mit großer

Heftigkeit angegriffen, so daß die Säure sich dabei stark erhitzt. Ist sie entglast, so leistet sie gewöhnlich länger Widerstand als die Feldspatkrystalle.

Epidot, Augit und Hornblende bilden ein klares Relief, lange nachdem die umgebenden Gemengteile trübe oder undurchsichtig geworden sind.

b. Der Schliff wird nunmehr mit einigen Tropfen Wasser abgespült und auf einen Streifen Platinblech übertragen. Das Wasser wird abgezogen, ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure aufgesetzt und durch Erhitzen Siliciumfluorid ausgetrieben. Diese Behandlung wird wiederholt, bis weißse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Man hat sich vor hastigem Erhitzen zu hüten, weil dabei der Schliff zerbrechen könnte, wenn er stellenweise durch wasserfreie Sulfate mit dem Platin verkittet ist.

Nachdem die Fluorsalze zersetzt sind, wird der Schliff durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure vom Platin abgelöst und in einem flachen Schälchen mit angesäuertem Wasser vorsichtig gekocht, bis alles Lösliche entfernt ist.

Grobkörnige Gesteine pflegen während des Auskochens zu zerkrümeln. Die Bruchstücke zeigen oft charakteristische Spaltungsflächen.

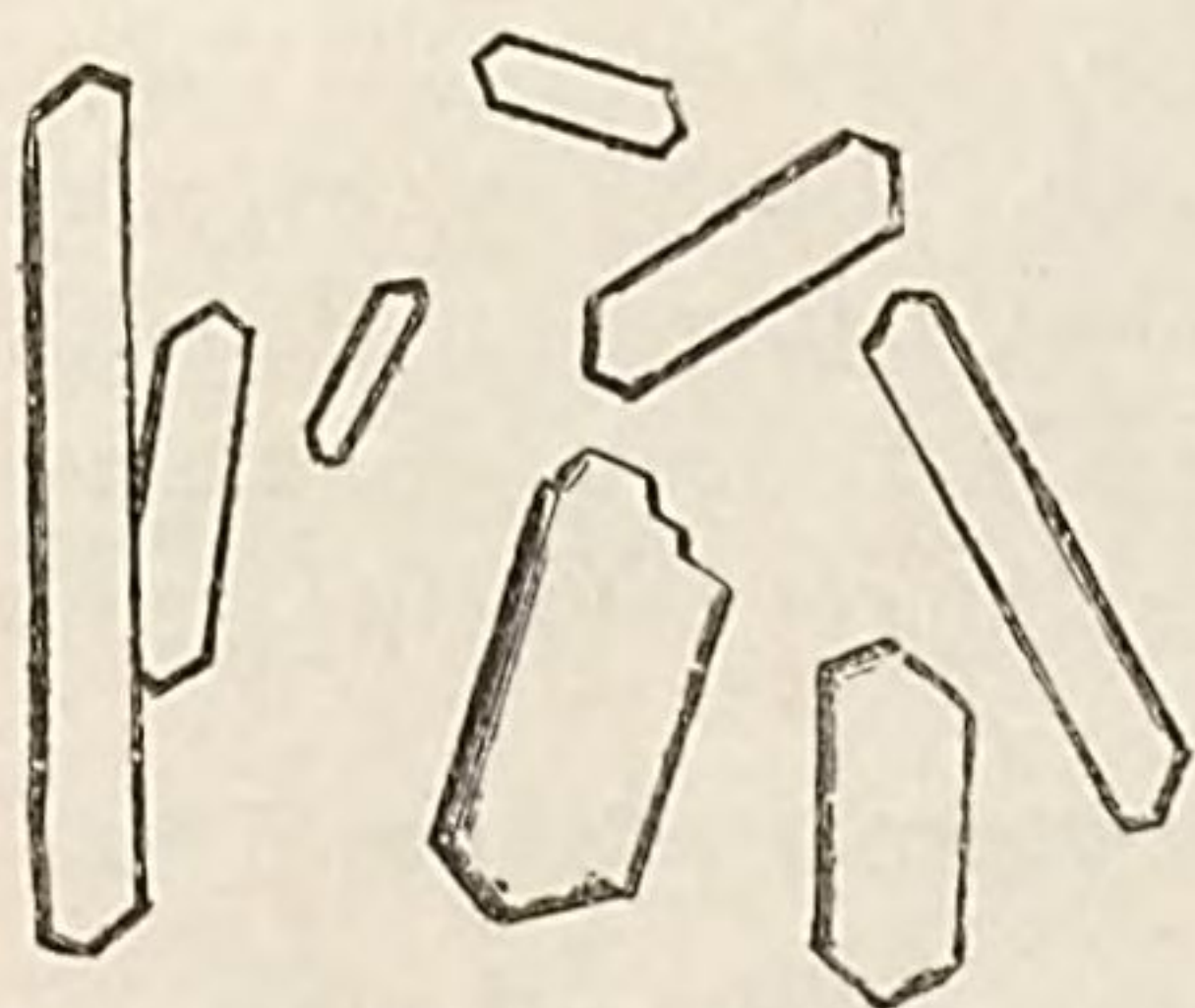


Fig. 84. Augitkrystalle aus Basalt vom Steinsberg, bei Suhl, Thüringen, mit Fluorwasserstoffsäure isoliert. Vgr. 300.

Feinkörnige Gesteine lassen einen Staub fallen, welcher schnell als ein weißlicher Absatz zu Boden sinkt. Man hüte sich, denselben unbesehen wegzuspülen, denn er enthält Mineralien der Spinellgruppe, der Andalusitgruppe, Turmalin, Epidot und als wesentliche Gemengteile Augit und Hornblende. Viele Krystalle sind ganz unversehrt, so daß sie alle krystallographischen Einzelheiten der Mineralien zeigen. Durch umsichtige Anwendung dieses Verfahrens,

geleitet durch mikroskopische Beobachtung und je nach Umständen durch Scheidung mit schweren Flüssigkeiten ergänzt, kann man sich vortreffliches Material für optische und chemische Untersuchung verschaffen. Durch wiederholte Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure können viele accessorische Mineralien, wie Staurolith, Cyanit, Turmalin, Zirkon u. s. w. vollkommen isoliert werden.

100. Gesonderte Untersuchung der Feldspate.

Die leichte und sichere Abscheidung der Pyroxene und Amphibole würde weit größeren Wert haben, wenn nicht leider die gebräuchliche Einteilung der krystallinen Gesteine hauptsächlich auf die Unterscheidung der Feldspate gegründet wäre. Ein schnelles und sicheres Verfahren zur Abscheidung derselben würde deshalb sehr willkommen sein. Bis jetzt ist man auf Auslesen von grobem Pulver und auf Ätzen gefirnisster Schiffe angewiesen. Bei Anwendung des letzteren Verfahrens ist es durchaus nicht leicht, sich die Überzeugung zu verschaffen, daß der Krystall, welchen man ätzen will, völlig bloßgelegt ist. Ein nützlicher Kunstgriff besteht darin, zunächst mit einem Glasfaden oder mit einem dünnen Draht einen Tupfen Dextrinlösung, mit roter Tinte gefärbt, auf dem Krystall auszubreiten und von diesem Anstrich nach dem Trocknen mit einer lanzettförmig zugeschliffenen Nadel alles Überflüssige weg zunehmen. Nach dem Firnissen und Trocknen kann der Krystall mit aller gewünschten Genauigkeit bloßgelegt werden, und wenn auch kleine Reste des Überzuges übersehen werden sollten, so schaden dieselben nicht, weil sie durch Erweichen des Dextrins alsbald losgetrennt werden.

2. Untersuchung gepulverter Gesteinsproben.**101. Untersuchung auf harte Mineralien.**

Einige kleine Scherben werden zu grobem Pulver zerdrückt. Körner von Quarz, Turmalin, Feldspat u. s. w. können unter einer guten Lupe oder unter einer schwachen Vergrößerung des Mikroskops ausgelesen werden. Man bedient sich hierzu einer in Glycerin getauchten Präpariernadel, an welcher die Körner, welche man mit der befeuchteten Spitze berührt, haften. Sie werden in Wassertropfen gebracht, welche man auf einen reinen Objektträger gesetzt hat.

Für die Untersuchung auf Quarz und Turmalin kann man in folgender Weise aus ihrer ansehnlichen Härte Vorteil ziehen. Man bringe zwei oder drei Körner auf den flachen Boden eines umgekehrten Achatmörser und drücke sie mit einem Stück feinfaserigem Holz (dem stumpfen Ende eines Bleistifts). Sie setzen sich darin so fest, daß man damit unter ziemlich starkem Druck auf glatten Scherben von Feldspat, Quarz oder Feuerstein reiben kann. Nachdem man zwei bis drei kurze Züge vor- und rückwärts gemacht hat,

wischt man die Probescherven sorgfältig ab und sucht mit der Lupe nach parallelen Schrammen.

Von unregelmäßigen Bruchstücken von Feldspat kann man oft gute Spaltstücke erhalten, wenn man sie zwischen zwei Stückchen Kupferblech rollt. Sie setzen sich mit ihren scharfen Ecken in dem weichen Metall fest und brechen längs Spaltungsflächen.

102. Ausziehen mit Wasser.

In Gesteinen vulkanischen Ursprungs begegnet man bisweilen löslichen Chloriden und Sulfaten. Natriumchlorid ist außerdem in Syenit (Frederiksvärn, Norwegen) und in Quarzit angetroffen. Beide werden durch Auskochen mit Wasser im Platinlöffel in Lösung gebracht. Nach dem Konzentrieren auf dem Objektträger verrät sich die Gegenwart von Schwefelsäure meistens ohne besonderes Zuthun durch das Auskrystallisieren von Gipsnadeln (21, a). Man teilt alsdann die Flüssigkeit in zwei kleinere Tropfen und prüft den einen mit Thalliumnitrat auf Chlor (60, a), den anderen mit Caesiumchlorid auf Aluminium (42, a). Lösungen, die man von Anflügen auf Láva erhalten hat, sind außerdem auf Kalium (1, a), auf Ammonium (53, b) und auf Eisen (43, a) zu prüfen. Findet man nur Spuren von Chloriden oder Sulfaten, so müssen die Versuche mit einer gleichen Quantität Wasser, dem kein Gesteinspulver zugesetzt wird, wiederholt werden, um die Reinheit der Reagentien festzustellen.

103. Ausziehen mit Salzsäure.

Die Gesteinsprobe muß zunächst im Achatmörser zu unfehlbarem Pulver zerrieben werden. Solch feines Pulver wird viel leichter von Lösungsmitteln angegriffen als die kompakte Substanz eines glatten Schliffes. In Schliffen, die mit Salzsäure geätzt werden, bleiben Orthoklas und Cordierit unverändert, während feines Pulver dieser Mineralien merklich angegriffen wird. Andererseits ist zu bedenken, daß Einschlüsse von Grundmasse und von zersetzbaren Mineralien durch das Zerreiben bloßgelegt werden können. Beispielsweise gab Augit vom Firmerich, bei Daun in der Eifel, starke Reaktion auf Natrium und Aluminium. Bei abermaliger Behandlung mit Salzsäure wurde das Mineral nicht angegriffen; es verhielt sich jetzt wie reiner Augit. Es zeigte sich, daß die Reaktionen in dem ersten Auszug mikroskopischen Einschlüssen von Nephelin und Grund-

masse zuzuschreiben waren. Ähnliche Fälle kommen häufig vor. Sie können ernstliche Irrungen veranlassen, gegen die man sich zu sichern hat, durch wiederholtes Ausziehen und durch Vergleichung mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchung von Schliffen.

104. Verfahren bei dem Ausziehen.

Die Behandlung mit Salzsäure wird in Platinlöffeln von ungefähr 10 mm Durchmesser vorgenommen. Die Substanz wird mittelst eines Spatels in den Löffel gebracht; mit Hilfe einer Marke auf dem Spatel kann man, ohne wägen zu müssen, stets mit nahezu gleichen Substanzmengen arbeiten. Man nimmt zweckmäßigerweise etwa 20 mg des feinen Pulvers, einem halbkugeligen Häufchen von 3 mm entsprechend. Aus einer kleinen Pipette läßt man so viel Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht einlaufen, daß sie das Pulver bedeckt. Man erhitzt nun ungefähr eine halbe Minute lang zu gelindem Sieden, bis das Pulver anfängt trocken zu werden, ergänzt das Volumen mit Wasser, erhitzt nochmals, um den Inhalt des Löffels zu mischen, und läßt eine Minute lang absitzen.

Die Lösung bringt man in eine Ecke eines Objektträgers, zum Klären. Filtrieren ist zu umständlich; trübe Lösungen werden abgedampft, die Rückstände mit angesäuertem Wasser gelinde erwärmt, die klaren Lösungen in die nächste Ecke abgezogen und zu dem ursprünglichen Volumen konzentriert.

Kochen mit Salzsäure auf Objektträgern ist möglichst zu vermeiden. Benutzt man Objektträger zum Ausziehen der Gesteinsproben so muß der Einfluß des Glases auf die Ergebnisse der Versuche ermittelt werden. Hierfür dampft man reine Salzsäure auf einem Objektträger ab, erwärmt den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und einem kleinen Tropfen Salzsäure und prüft auf Alkalimetalle und Calcium. Meistens wird man mehr Natrium und Calcium, bisweilen auch Kalium finden, als übersehen werden darf.

105. Untersuchung der Lösung in Salzsäure.

Die Lösung wird mit Hilfe eines Kapillarröhrchens in drei Tropfen, a, b und c geteilt.

a. Man prüft mit einem Tröpfchen Platinlösung. Größere Mengen von Kalium geben sofort oder nach kurzer Zeit einen krystallinen

gelben Niederschlag; Spuren kommen zum Vorschein, wenn die Flüssigkeit nahezu verdunstet ist (1, a).

b. Nahe bei dem Probetropfen löst man in einem Tröpfchen verdünnter Essigsäure ein wenig Uranylacetat und Ammoniumacetat. Der Probetropfen wird vorsichtig konzentriert bis zur Entstehung einer Salzkruste und in diesem Augenblick eine Verbindung zwischen den beiden Tropfen hergestellt (2, a). Enthält der Probetropfen zu wenig Natrium, um ohne langes Abwarten die gelben Tetraëder des Natrium-Uranylacetats zu geben, so setzt man ein wenig Magnesiumacetat zu¹⁾, welches die Entstehung eines Tripelsalzes mit nicht mehr als 1,5% Natrium veranlaßt (2, b). Da Magnesiumacetat mit Spuren von Natrium verunreinigt sein kann, wird darauf aufmerksam gemacht, daß Zinkacetat dieselben Dienste leistet.

c. Man erwärme einige Sekunden lang, nach Zusatz von einem Tröpfchen Schwefelsäure. Zeigen sich keine Nadeln, so fahre man mit behutsamem Erwärmen fort, bis sich ein schmaler trockener Saum zeigt (21, a). Für Spuren von Calcium muß man abwarten, wie unter a. Wenn nur ein Häutchen von Flüssigkeit übrig ist, bringe man ein Körnchen Caesiumchlorid auf dasselbe und befördere dessen Auflösung durch Anhauchen (42, a). Auf diese Weise können sehr kleine Mengen von Aluminium aufgefunden werden. Schließlich setze man Ammoniumchlorid und ein Übermaß von Ammoniak zu, erwärme mäßig und bringe ein Körnchen Natriumphosphat in die warme Flüssigkeit (8, a). Für Spuren von Magnesium muß man zehn Minuten abwarten.

Ist die Menge der Lösung zu klein um Teilung zu gestatten, so fange man an wie unter a, gehe dann zu c über für die Untersuchung auf Calcium, prüfe mit Ammoniumfluosilikat auf Natrium (2, c), und verfähre weiter, wie unter c für Aluminium und Magnesium angegeben ist.

106. Deutung der Ergebnisse. Holokrystallinische Gesteine.

Hat man mit holokrystallinischen Gesteinen zu thun, wie mit Granit, Syenit, Diorit u. s. w., so stammen die Alkalimetalle und das

¹⁾ Enthält die Lösung bereits viel Magnesium neben wenig Natrium, so giebt sich ersteres schon hier zu erkennen, indem statt der gelben Tetraëder des Doppelsalzes die blafsgelben größeren Rhomboëder des Tripelacetats entstehen (2, b).

Calcium von Feldspaten, und sind von einer großen Menge von Aluminium begleitet. Magnesium weist auf Biotit.¹⁾

Hat man Veranlassung, die Anwesenheit von mehr als einer Varietät von Feldspat vorauszusetzen, so kann man sich weiteren Aufschluß zu verschaffen suchen durch mehrmaliges Ausziehen und hat dabei auf das Verhältnis des Calciums zu den Alkalimetallen zu achten. Von den Feldspaten wird Anorthit zuerst angegriffen; er bringt eine so große Menge von Calcium in die Lösung, daß Schwefelsäure sogleich eine reichliche Krystallisation von Calciumsulfat hervorruft. Danach folgt Labradorit, welcher neben viel Calcium ein wenig Natrium und oft ziemlich viel Kalium liefert. Orthoklas und Mikroklin werden schwieriger angegriffen. Sie geben Lösungen, in welchen die Alkalimetalle vorherrschen. Einige Proben gaben fast ausschließlich Kalium (u. a. Orthoklas aus Porphyry von Oberried im Schwarzwald), andere gaben Kalium, ziemlich viel Natrium und ein wenig Calcium (Orthoklas von Utö, grüner Mikroklin von Pikes Peak, Colorado). Zuletzt werden Albit und Oligoklas angegriffen; sie bringen vorwiegend Natrium in die Lösung. Bei den vier letzt genannten Abarten hängt die Stärke der Reaktion hauptsächlich von dem Grade der Verwitterung ab. Es ist ein empfehlenswertes Verfahren, mit wiederholter Ausziehung vorzugehen; man erwärme zehn Sekunden mit dem ersten, eine halbe Minute mit dem zweiten, eine ganze Minute mit dem dritten Aufguß von Säure.

107. Hemikrystallinische Gesteine.

Für Gesteine von porphyrischem Gefüge wird die Deutung der Ergebnisse verwickelt durch Ungewißheit in Betreff der Zusammensetzung der Grundmasse. Indessen bietet das Verhältnis des Calciums zu den Alkalimetallen auch hier einigen Anhalt für die Bestimmung der Gesteine; es gestattet anzugeben, ob das untersuchte Stück zu den Oligoklas- oder zu den Labradoritgesteinen gehört, vorausgesetzt, daß zuverlässige Vergleichsstücke herangezogen werden. Man beachte, daß der nicht selten vorkommende Melilith ähnliches Verhalten zeigt wie Anorthit. Eine starke Reaktion auf Natrium im

¹⁾ Viel Mg mit wenig Al im ersten Auszug weist auf Olivin (Olivindiabas und Gabbro).

ersten Auszug weist auf Nephelin¹⁾; Gipskrystalle in diesem Auszug sind auf Nosean zurückzuführen, vorausgesetzt, daß die Gesteinsprobe vor der Anwendung von Salzsäure mit Wasser erschöpft wurde (101). Starke Reaktion auf Kalium läßt auf Leucit schließen, welcher in der Grundmasse versteckt sein kann. Ein reichlicher Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat weist auf basaltische Gesteine, wenngleich das Mikroskop keine erhebliche Ausscheidung von Olivin erkennen läßt. Hier, und in vielen ähnlichen Fällen ist das Heranziehen zuverlässiger Vergleichsstücke das einzige Mittel, in der Verwirrung, welche durch haarspaltende Klassifikation geschaffen ist, einen Ausweg zu finden. Vom Standpunkt des Chemikers gesehen, stellt ein gewisser Gehalt an Magnesium, welches leicht durch Salzsäure ausgezogen wird, ein Gestein von porphyrischem Gefüge in die basaltische Gruppe, einerlei ob es reichlich mit Olivinkörnern gesprenkelt oder fast frei davon ist. Man nehme einen unzweifelhaften Basalt mit wenig Olivin zum Vergleichsmuster, alsdann ist man in stand gesetzt, mit zwei einfachen Prüfungen auf Magnesium zum Ziel zu kommen, und gebraucht dazu ein Viertel der Zeit, welche zum Absuchen und Vergleichen von einem halben Dutzend Schliffen nötig ist.

108. Stufenweise Zersetzung durch Fluorwasserstoffsäure.

Nachdem Nephelin, Olivin u. s. w. durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure fortgeschafft sind, wendet man sich zu stufenweiser Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure. In der Regel ist mit vorhergehender Anwendung von Schwefelsäure wenig zu gewinnen. Allerdings wird Labradorit von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme vollständig zersetzt, aber es erfolgt gleichzeitig Zersetzung des Biotits und auch die kieselsäurereichen Abänderungen von Glimmer und Feldspat werden merklich angegriffen.

Hat man viele Muster zu untersuchen, so ist der Gebrauch von reiner Fluorwasserstoffsäure zu empfehlen, welche in Büchsen von

¹⁾ Um zu ermitteln ob vielleicht Sodalith vorliegt, muß ein Auszug mit Salpetersäure gemacht und auf Chlor (60, a) geprüft werden. Ob man mit Analcim zu thun hat, welcher neuerdings mehrfach in Gesteinen von porphyrischem Gefüge angetroffen wurde, muß durch Untersuchung von Schliffen in polarisiertem Licht ausgemacht werden, wobei der Analcim ein ähnliches Verhalten zeigt, wie Leucit.

Ebonit mit eingeschliffenem Stopfen¹⁾ bewahrt wird. Man spart damit an Zeit und ist bei der Prüfung auf Kalium gegen Verwechslungen gesichert. Für gelegentlichen Gebrauch verdient Ammoniumfluorid den Vorzug. Man setze davon ungefähr das halbe Volumen des übrig gebliebenen Gesteinspulvers zu, lasse Salzsäure zufließen wie unter 104 und wende mäßige Erwärmung an. Der trockene Rückstand wird mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Hatte man Ammoniumfluorid angewendet, so muß die Hitze bis zu beginnender Rotglut gesteigert werden, um sicher zu sein, daß kein Ammoniumsulfat in der Probe zurückbleibt. Dabei ist zu bedenken, daß in Rotglühhitze die Sulfate von Aluminium und Eisen teilweise Zersetzung erleiden. Man fügt aus diesem Grunde verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt abermals, bis die überschüssige Säure größtenteils verdampft ist. In Betreff des AuflöSENS, Klärens und der Untersuchung verfähre man nach 103 und 104.

109. Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf die gesteinsbildenden Mineralien.

Eine starke Reaktion auf Magnesium in dieser Lösung ist von Biotit abzuleiten. Aus den Feldspaten gelangen Alkalimetalle und Calcium in dieselbe. Ein wenig von dem zurückgebliebenen Pulver wird in einem Wassertropfen mit schwacher Vergrößerung untersucht, um die Menge von Lösungsmittel schätzen zu können, welche zur Fortschaffung des übrigen Feldspats nötig ist. Die zweite Lösung bietet nicht viel Bemerkenswertes, da sie Bestandteile der Feldspate und der Pyroxene und Amphibole enthält. Hatte man Cordierit für Feldspat angesehen, so findet man viel Magnesium neben wenig Alkalimetall. Ein großer Teil des Cordierits bleibt bei dem Augit und der Hornblende. Wenn alle farblosen Splitter verschwunden sind, kann man darauf rechnen, in der nächsten Lösung entscheidende Reaktionen für die Bestimmung der Pyroxene und Amphibole zu erhalten. Natrium weist auf Aegyrin und Arfvedsonit, Magnesium auf rhombische Pyroxene und Amphibole. Gleichzeitig nimmt die Menge des Aluminiums ab, oft findet man nur Spuren davon in der Lösung.

¹⁾ Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58.

110. Accessorische Mineralien.

Zuweilen bleibt ein Rückstand von Mineralien, die von Fluorwasserstoffsäure wenig angegriffen werden. Ist derselbe schwarz oder mit schwarzen Splittern gesprenkelt, so suche man nach Turmalin, indem man einige der dunkelfarbigen Splitter über dem Objekttisch-nicol des Mikroskops dreht. Turmalin zeigt dabei starken Dichroismus von Gelb zu Schwarz. Staurolith erscheint gleichmäßig braun, gewöhnlich sind seine Splitter durchlöchert oder narbig, von eingeschlossenen Quarzkörnern, welche durch die vorhergehende Behandlung weggeätzt sind. Chromit ist schwarz, undurchsichtig; er leistet der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure sehr lange Widerstand. Man schmelze ein Körnchen mit Salpeter und Natriumkarbonat und prüfe mit Silbernitrat (44, a). Ilmenit wird schneller angegriffen; er verliert Titan (36) und wird rot.

Ein licht gefärbter Rückstand kann Andalusit, Cyanit, Sillimanit, Spinell, Zirkon, und Rutil enthalten. Splitter von Spinell zeigen sehr blaßes Rot oder Flaschengrün (Pleonast); Splitter von Zirkon ein dunkleres bräunliches Rot. Die beiden Mineralien sind in polarisiertem Licht leicht zu unterscheiden, da Spinell isotrop ist. Will man auslesen, so ist Einschaltung eines dünnen Glimmerplättchens (Grau I. Ordn.) zwischen dem Ocular und dem oberen Nicol nützlich.

Eisenreicher Rutil kann mit Staurolith verwechselt werden. Licht gefärbter Rutil erscheint in dünnen Splittern gelb oder orange. Er widersteht der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure weit länger als Ilmenit. — Spinell giebt bei anhaltender Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure eine klare Lösung; mit Ammoniumfluorid und Salzsäure erhält man farblose Oktaëder (42, b), aber keine Würfel und Hexagone von Fluosilikaten. Die Mutterlauge enthält viel Magnesium. Man bringt das Mineral mit dem Lösungsmittel auf einen gefirnißten Objektträger und bedeckt mit einem kleinen gefirnißten Uhrglas, da vollständige Zersetzung mehrere Stunden erfordert. Über Zirkon und Rutil vergleiche man 36 und 37, und in diesem Teil den Abschnitt über seltene Elemente. Andalusit hat das Ansehen von Quarz, Cyanit zerbricht zu dünnen Plättchen und Stäbchen, Sillimanit giebt Splitter und unregelmäßige stabförmige Bruchstücke von feinfaserigem Gefüge. Alle drei sind stark polarisierend. Durch Fluorwasserstoffsäure werden sie langsam zersetzt und geben

damit eine klare Lösung. Aus dieser Lösung fällt Ammoniumfluorid Oktaëder von Ammoniumfluoaluminat (42, b). Die Mutterlauge enthält viel Silicium, aber weder Alkalimetalle noch Calcium oder Magnesium.

V. Untersuchung von Legierungen.

A. Allgemeine Bemerkungen.

111. Zurichtung der Proben.

In den meisten Fällen kann die Bearbeitung aus dem Groben mit der Feile gemacht werden; allein die härtesten Bronzen und harte Eisenlegierungen müssen von vorn herein geschliffen werden. Für das Schleifen aus dem Groben leistet ein runder Sandstein gute Dienste; er giebt indessen stets konkave Flächen, welche auf einer Eisenplatte mit Hilfe von Schmirgel und Wasser geebnet werden müssen. Zum Feinschleifen benutzt man geschlämmten Schmirgel auf Spiegelglas, das Polieren geschieht mit Zinnoxid auf feinfaserigem Holz. Man befeuchte zu Anfang mit sehr wenig Wasser und setze das Polieren fort bis das Holz trocken wird. Durch dies Verfahren wird die von Wedding¹⁾ vorgeschriebene Reinigung mit Chloroform, Alkohol und Äther überflüssig. In vielen Fällen giebt ein Stück der feinsten Sorte von Schmirgelpapier, auf ein gut gehobeltes Stück Holz geleimt, genügende Politur. Kleine Poren (Gaseinschlüsse) sieht man am besten auf einer spiegelglatten Fläche. Streifen und Knoten von Schlacke kommen am leichtesten auf einer fein geschliffenen Fläche zur Wahrnehmung, welche leicht geätzt wurde.

112. Untersuchung der Härte.

Ungleichförmige Zusammensetzung von Legierungen giebt sich oft auf fein geschliffenen Flächen durch Farbenunterschiede (Legierungen von Kupfer und Silber, von Kupfer und Zinn), auf polierten Flächen durch ungleichmäßigen Glanz zu erkennen (harte Bronzen und harte Legierungen des Eisens). Um auf diesem Wege Härteunterschiede nachzuweisen, darf man das Schleifen und Polieren nicht zu weit treiben (s. 89, Untersuchung auf harte Mineralien).

¹⁾ Stahl und Eisen, 1889, S. 264.

Zu genauerer Härteprüfung dienen Nadeln, welche in Hölzchen von der Stärke eines Bleistifts eingetrieben sind. Man arbeitet damit in derselben Weise wie mit einem Stichel, indem man sie, unter schwacher Vergrößerung, gegen das zu untersuchende Metall vorschiebt. Das Ergebnis weicht oft weit von der Vorstellung ab, welche man sich von der Härte eines Metalles nach seinem Verhalten unter der Feile gemacht hat. Die Abweichung ist dem Umstand zuzuschreiben, daß der Widerstand gegen Abfeilen ebensosehr durch Zähigkeit, Elasticität und feines Gefüge als durch Härte bedingt ist. Nachstehend soll die Härte einiger Metalle und Legierungen, die sich zur Anfertigung von Probiernadeln eignen, nach der Härteskala von Mohs (Diamant = 10) angegeben werden, welche bei Mineralogen allgemein in Gebrauch ist.

Blei	1	Eisen (Drahtstift) . . .	3,8—3,9
Zinn	1,7	Nähnadeln	5 — 5,5
Zink	2,5	Dieselben, bis Gelb III. Ordn.	
Kupfer	3	angelasen	4
Kanonenbronze	3,3	Werkzeugstahl, bis Gelb .	
Bronze, 12 ⁰ / ₀ Zinn	3,5	I. Ordn. angelassen . . .	6
Bronze, 18 ⁰ / ₀ Zinn	3,7		

113. Färbung von Metallschliffen durch Anlassen.

Polierte Schliffe der Legierungen von Eisen und Kupfer können durch Erhitzen gefärbt werden. Die grauliche Farbe von poliertem Eisen geht in Gelb, bräunliches Rot, Violett und Blau über. Hier-nach folgt ein matt schimmerndes Seegrün, und von da ab kehren die zuerst genannten Farben in derselben Reihenfolge wieder, jedoch weit matter als das erste Mal. Auf Kupfer ändert sich die Farbe von licht Rot zu dunklem Gelb, sodann zu Orange und Rot von wunder-barer Stärke und Schönheit, während das Violett und Blau verhält-nismäßig schwach ist und schnell in Seegrün übergeht.

Ein kleiner Gehalt an gebundenem Kohlenstoff (bis 1⁰/₀) be-günstigt das Entstehen von Anlauffarben auf poliertem Eisen; das-selbe gilt für Mangan, welches starken Einfluß auf die Färbung hat. Mehr als zwei Prozent gebundener Kohlenstoff hindert das Ent-stehen von Anlauffarben, ebenso Aluminium, Silicium und Chrom. Die Anlauffarben des Kupfers werden durch alle damit legierten

Substanzen geschwächt, vielleicht Mangan ausgenommen, welches ähnlichen Einfluß zu haben scheint, wie in Legierungen mit Eisen. Legierungen von Kupfer mit Zink färben sich leichter und mit satteren Farbentönen als Kupfer-Zinnlegierungen; die schwächsten Anlauffarben findet man an den Legierungen mit Aluminium.

Die Zeichnung, welche man durch Erhitzen erhält, kommt nahe mit der Zeichnung geätzter Schliffe derselben Legierung überein. In der That kann man mit gutem Erfolg Erhitzen auf eine schwache Ätzung folgen lassen. Das Anlaufen wird durch Mattätzen in hohem Grade befördert, daher die Möglichkeit, durch Anlauffarben auf leicht geätzten Flächen überraschende Wirkungen hervorzubringen, und andererseits die Notwendigkeit, Schliffe, welche mit Hilfe von Anlauffarben untersucht werden sollen, mit aller Sorgfalt zu glätten und zu reinigen. Schon die Verbrennungsprodukte einer Bunsenflamme können polierten Stahl verunreinigen. Jedes Tröpfchen, welches sich auf dem kalten Metall abgesetzt hat, hinterläßt eine Spur, welche durch die Anlauffarben in höchst unliebsamem Maße verstärkt wird. Das Anlassen wird deshalb am besten in einem Luftbad oder in einer heißen Schale von dickem Eisen oder Kupfer vorgenommen. Man entferne den Brenner, wenn ein Schliff eingelegt werden soll. Nach einigen Sekunden kann man mit Erhitzen fortfahren, da die Verbrennungsgase auf heißem Metall keine schädliche Einwirkung zeigen. Im ganzen kann man das Färben von Legierungen durch Anlassen als ein bequemes und elegantes Untersuchungsverfahren betrachten, das aber auch einigermaßen heikel ist und nur in den Händen eines umsichtigen und geübten Beobachters für zuverlässig gelten kann.

114. Ätzung von Metallschliffen.

Ätzung von Schliffen kommt oft in Anwendung um das Gefüge von Metallen und Legierungen bloßzulegen. Sie kann außerdem zu fraktionierter mikrochemischer Analyse benutzt werden.

Das einfachste Ätzverfahren ist wohl teilweise Oxydation in Rotglühhitze. Ätzungen dieser Art findet man häufig auf gehärtetem Stahl. Sie sind von dem Verfasser beschrieben worden¹⁾. zu einer

¹⁾ Sur la structure de l'acier. Rec. d. trav. chim. dans les Pays-Bas, t. X, 1891, p. 261.

Zeit wo ihr Ursprung noch nicht völlig aufgeklärt war. Sie werden auf gehärtetem Stahl durch oberflächliches Schleifen und Polieren sichtbar gemacht. Auf Bronze und Messing kommen Ätzungen derselben Art (Brennfiguren) zum Vorschein, wenn glühendes Metall in Wasser abgelöscht wird. Wo der Glühspan vollständig abgefallen ist, sieht man Ätzfiguren, oft von ausgezeichneter Schärfe und Schönheit. Ablöschen in verdünnter Schwefelsäure bringt sie mit Sicherheit zum Vorschein, jedoch mit etwas veränderten Farbentönen, die auf Mitwirkung der Säure und der in Entstehung begriffenen Metalllösung schließen lassen.

Salpetersäure ist ein schnell wirkendes Ätzmittel, und giebt meistens besonders reine und glänzende Flächen, jedoch fallen die Ätzungen leicht rauh und unscharf aus, wenn die Wirkung des Ätzmittels nicht im rechten Augenblick unterbrochen wird. Am besten ist es, den Schliff in eine Schüssel mit Wasser gleiten zu lassen, sobald lebhaftes Aufbrausen eingetreten ist, und eine zweite Ätzung vorzunehmen, wenn die Wirkung der ersten bei Besichtigung unter dem Mikroskop ungenügend erscheint.

Salzsäure giebt auf Eisen und Stahl vortreffliche Ätzungen. Für graues und weißes Roheisen, für Ferromangan, Ferroaluminium und Ferrochrom nimmt man rauchende Säure. Eisen und Stahl müssen nach Behandlung mit Salzsäure sorgfältig gereinigt werden, am sichersten durch wiederholtes Aufkochen mit destilliertem Wasser, wo nicht, so werden die Schliffe nach einiger Zeit durch Rostflecke verunziert. Auf Schliffen von Kupferlegierungen lassen Salzsäure und Gemische von Salzsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat einen unansehnlichen Überzug von Cuprochlorid zurück. Derartige Überzüge können durch Überfahren mit rauchender Salzsäure oder durch Eintauchen in Ammoniak beseitigt werden, doch wird man auf diesem Wege niemals den überraschenden Glanz einer wohl gelungenen Ätzung mit Salpetersäure erreichen. Beide Säuren werden häufig bei fraktionierten Analysen benutzt.

Ammoniak leistet gute Dienste bei dem Ätzen von Kupferlegierungen. Es giebt keinen lebhaften Glanz und auch keine starke Hochätzung, die für fraktionierte Untersuchung dienen könnte, aber die Ätzungen mit Ammoniak fallen ungewöhnlich glatt und scharf aus, und die Wirkung des Ätzmittels ist leicht zu überwachen. Es entstehen keine Gasblasen und das sehr gleichmäßige Fortschreiten

der Ätzung kann nach der Färbung des Lösungsmittels beurteilt werden, die allmählich von Blafsblau in ein gesättigtes Dunkelblau übergeht. Für Legierungen, welche viel Zinn oder Zink enthalten, kann Kali- oder Natronlauge als Ätzmittel gebraucht werden. Für Zinn kommen auch die Polysulfide der Alkalimetalle als stark wirkende Lösungsmittel in Betracht. Tief geätzte Schliffe können in horizontaler Lage unter das Mikroskop gebracht werden. Polierten und schwach geätzten Schliffen muß man eine Neigung von 10 bis 30° geben, so daß sie einigen Spiegelglanz zeigen. Man setzt hierfür ein kleines Pult auf den Objektisch, welches man leicht aus einem Streifen von dünnem Zinkblech biegen kann. Um unbequemes Gleiten der Schliffe zu verhüten, überfährt man das Zink von Zeit zu Zeit mit einem Stück Wachs.

115. Schliffe für fraktionierte Analyse.

Die Schliffe müssen vor allen Dingen sorgfältig geebnet werden. Das Feinschleifen wird länger fortgesetzt als für gewöhnliche Präparate und es werden dafür Glasplatten verwendet, die man von Zeit zu Zeit gegeneinander abschleift. Sorgfältige Politur ist hier von untergeordneter Bedeutung. Das Ätzen wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt, jedoch wird das gebrauchte Ätzmittel nicht weggespült, sondern mit einem Kapillarrohr aufgenommen und für spätere Untersuchung beiseite gelegt. Zeigen sich die hervorragenden Teile der Ätzfigur bei Besichtigung unter einem schwachen Objektiv glatt und glänzend, so ätze man ein zweites Mal, und so weiter, bis die Ätzung eine Tiefe von einem halben Millimeter erreicht, oder bis die hervorragenden Teile des mikroskopischen Bildes anfangen matt und rauh zu werden. Das letztere wird im allgemeinen bei Messing und bei ähnlichen Legierungen eintreten, während echte Bronzen und viele Legierungen des Eisens tiefe Ätzung gestatten. Die größte Tiefe, 1,5 mm, ist auf Schliffen von Ferromangan und Ferrochrom erreicht worden, auf Chromstahl und Ferrowolfram Tiefen von 0,7—0,9 mm, auf rohem Cementstahl von 0,5 mm. Bleiben dabei die hervorragenden Teile glänzend und scharfkantig, so kann man versuchen, aus Plättchen von 1 bis 2 mm Dicke durch Einlegen in das Lösungsmittel den leicht löslichen Gemengteil vollständig auszuziehen. Von Zeit zu Zeit bringt man die Plättchen unter das Mikroskop, um das Fortschreiten des Auflösungs Vorganges zu verfolgen, und thut dies in kurzen Zwischen-

räumen, wenn sich zahlreiche Teilchen abtrennen und die Ränder ausgefranst und durchlöchert werden, weil man kurz vor dem Zerfallen der Plättchen die lehrreichsten Ansichten erhält. Der zerfallene Rückstand wird unter dem Mikroskop auf Gleichartigkeit untersucht, und diese, wenn nötig, durch Schlämmen mit Wasser und mit schwereren Flüssigkeiten herbeigeführt, um zuverlässiges Material für quantitative Untersuchung zu gewinnen. Dies Verfahren hat sich an Ferrochrom, Chromstahl, Ferrowolfram und auch noch an rohem Cementstahl bewährt. Auf Schliffen von harten Bronzen werden, wenn die Ätzung 0,5 mm Tiefe erreicht hat, die hervorragenden Teile angegriffen und abgerundet. Es besteht alsdann wenig Aussicht, durch weiter getriebenes Ätzen ein Zerfallen der Plättchen zuwege zu bringen, und man muß sich nach einem anderen Verfahren umsehen, Proben von den hervorragenden Teilen der Ätzfiguren zu nehmen. In den meisten Fällen kann man diesen Zweck erreichen durch Abschleifen auf Achat oder Feuerstein. Man benutzt dazu den Boden eines Achatmörser, welchen man eben geschliffen, aber nicht geglättet hat. Man reibt darauf mit dem geätzten Schliff, bis sich ein metallischer Überzug zeigt und löst diesen in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. Einige Eisenlegierungen machen Schwierigkeiten durch ihre ungewöhnliche Härte. Man kann sich für dieselben einen Schleifstein aus gepulvertem Korund und gleichen Teilen Harz und Schellack herstellen. Ausgesuchte Stücke von amerikanischem Korund werden im Stahlmörser gestampft und auf einer eisernen Platte mit einem eisernen Reiber gepulvert. Nach mehrmaligem Ausziehen mit konzentrierter Salzsäure, Auskochen mit Kalilauge und Auswaschen mit Wasser bleibt in dem Pulver als einzige, unschädliche Verunreinigung ein wenig unlösliches Titandioxyd (Rutil). Man rührt das Pulver mit dem geschmolzenen Harzgemisch zu einem dicken Brei und preßt diesen zwischen zwei eingefetteten Brettchen zu einer Scheibe von etwa 10 mm Dicke, deren Flächen durch Schleifen mit geschlammtem Schmirgel und Wasser geebnet und gereinigt werden.

B. Einzelheiten der mikrochemischen Untersuchung.

1. Eisen.

116. Kohlenstoff im Eisen.

a. Gebundener Kohlenstoff kann durch Anlassen und durch Ätzen mit Salpetersäure nachgewiesen werden. Stahllähnliches Eisen

läuft schneller und mit lebhafteren Farben an als weiches Eisen (112). Ein Tropfen Salpetersäure (sp. Gewicht 1,2) bringt auf Stabeisen und Stahl einen schwärzlichen Fleck von kohligter Substanz hervor, fleckig oder streifig auf Puddeleisen, fast gleichförmig auf Bessemer- oder Siemens-Martineisen. Ein hoher Gehalt an gebundenem Kohlenstoff schützt das Eisen gegen die auflösende Wirkung von Säuren. Weisseisen wird durch Salpetersäure geätzt und verliert an Glanz, wird aber nicht geschwärzt. Da die Härtebarkeit wesentlich von dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff abhängt, so können Härteprüfungen (111) ein Hilfsmittel abgeben, um auf gehärteten Schliffen die Verteilung von gebundenem Kohlenstoff zu ermitteln.

b. Graphit ist nach einer starken Ätzung mit Salzsäure leicht zu finden. In grauem Roheisen tritt er in Gestalt gekrümmter Schuppen auf, die man gewöhnlich mit einer scharfen Kante aus schmalen Furchen hervorragen sieht. In kleinen Gufsstücken ist eine andere Verteilung vorherrschend: kleine Flecke von Graphit, aus winzigen Schüppchen zusammengesetzt. Unter dem Mikroskop zeigt Graphit lichtgraue Farbe und halbmatalischen Glanz. Von Ferro-silicium ist er leicht durch Anstechen mit einer Nadel zu unterscheiden.

c. Auf pulverförmige Proben (zerriebene harte Carbide, feine Feilspäne von Stahl und Stabeisen) kann Verbrennung mit Salpeter (40, a) angewendet werden. Man achte darauf, die Hitze nicht höher zu treiben, wenn Funken auftreten, und höre mit Erhitzen auf, wenn das Funkensprühen nachläßt. Durch diese Vorsichtsmafsregeln sucht man die Bildung von Kaliumoxyd möglichst zu beschränken. Kaliumnitrit entsteht unter allen Umständen in grofser Menge. Aus diesem Grunde ist man für den Nachweis der Kohlensäure auf Strontium- oder Calciumsalze angewiesen. Oft läßt die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur auf sich warten. Es ist dann ratsam, gelinde zu erwärmen. Alsdann erscheint das Strontiumkarbonat in Gestalt kleiner Linsen und Stäbchen ($20\ \mu$) das Calciumkarbonat nach wie vor in Rhomboëdern ($6\text{--}12\ \mu$). Durch vergleichende Versuche mit Proben von bekanntem Kohlenstoffgehalt kann man mit diesem Verfahren zu einer Schätzung des Kohlenstoffgehalts gelangen, deren Fehlergrenze unterhalb 1% C. mit einiger Übung auf $0,1\%$ gebracht werden kann. Zwischen 3 und 6% C. muß man sich mit Schätzung auf $0,5\%$ zufrieden geben.

117. Silicium im Eisen.

a. Silicium kann von Eisen durch Sublimation mit Ammoniumfluorid getrennt werden. Die Lösung in Salpetersäure wird im Platinlöffel mit Schwefelsäure erwärmt, bis der Rückstand nahezu trocken ist; hierauf wird Ammoniumfluorid und ein kleiner Tropfen Wasser zugefügt. Ein zweiter Platinlöffel dient während der Sublimation als Deckel; er wird mit einem Wassertropfen gekühlt. Das Sublimat wird mit Natriumchlorid (39, a) auf einem gefirnißten Objektträger geprüft.

b. Will man, um die Sublimation zu umgehen, die sehr empfindliche Reaktion mit Ammoniummolybdat und Rubidiumchlorid (39, b) anwenden, so bedarf es großer Vorsicht, um Irrtümer zu vermeiden. Man löse in Salpetersäure und versetze die Lösung mit Ammoniummolybdat und ein wenig Ammoniumkarbonat. Hierauf erwärme man ein wenig, um zu ermitteln, ob Phosphorsäure zugegen ist (52, b). Ist dies der Fall, so hat man einige Minuten zu warten, bevor man die geklärte Lösung in die nächste Ecke des Objektträgers abzieht, um sie hier mit einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen Salpetersäure zum Sieden zu erhitzen. Ist viel Silicium zugegen, so werden sich jetzt gelbe Körner von Ammonium-Silicomolybdat ausscheiden; geschieht dies nicht, so wird Rubidiumchlorid zugesetzt. Ein Übermaß von Rubidiumchlorid bewirkt das Auskrystallisieren orangefarbener Prismen eines Doppelchlorids von Eisen und Rubidium, welches sich auf Zusatz von Wasser leicht löst.

118. Phosphor im Eisen.

Die Prüfung auf Phosphor wird am besten in saurer Lösung¹⁾ mit Ammoniummolybdat ausgeführt (52, b, 117, b), bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Nachhilfe durch gelindes Erwärmen. Es kann durch die Anwesenheit von Wolfram oder Molybdän eine Verwicklung entstehen, da in diesem Fall in sauren Lösungen Niederschläge von Phosphowolframiaten oder Phosphomolybdaten entstehen, wenn Kalium- oder Ammoniumsalze in dieselben gelangen.

¹⁾ Spuren von Phosphor können sich als Phosphorwasserstoff der Untersuchung entziehen. Sie werden gefunden, wenn die Oxydation durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Natriumsuperoxyd bewerkstelligt wird.

119. Schwefel im Eisen.

Es ist nicht leicht, allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren. Sogar mit Salpetersalzsäure kann Entweichen von Schwefelwasserstoff statthaben. Das sicherste Oxydations- und Lösungsmittel ist wohl eine gesättigte Lösung von Brom in Salzsäure. Die Lösung wird zweimal mit Salpetersäure abgedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Wasser und ein wenig Calciumacetat verrührt, getrocknet und bis zur Zersetzung des basischen Ferrinitrats erhitzt. Die Kruste von Eisenoxyd wird mit heißem Wasser ausgezogen und die klare Lösung in der nächsten Ecke des Objektträgers bis zur Ausscheidung von Gipskrystallen (54, a) konzentriert. Handelt es sich um sehr kleine Mengen von Schwefel, so wird die saure Lösung abgedampft, ein Tropfen Wasser und ein Übermaß von Ammoniak zugesetzt, und nach kurzem Erhitzen in die nächste Ecke abgezogen. Die ammoniakalische Lösung wird mit einer Spur Natriumkarbonat abgedampft, der Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze erhitzt und hiernach mit verdünnter Essigsäure und Calciumacetat (54, a) geprüft. Scheidet sich Ferrihydroxyd aus, so dampfe man ab, ziehe mit heißem Wasser aus und konzentriere die klare Lösung. Spuren von Schwefel sucht man mit Bleiacetat (54, c), statt mit Calciumacetat.

120. Mangan im Eisen.

a. Mangan ist leicht auf trockenem Wege zu finden. Die Probe wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Natriumkarbonat am Platindraht geschmolzen. Mit 0,5% Mangan erhält man unzweifelhafte grüne Färbung der Schmelze. Die Empfindlichkeit kann leicht um ein Beträchtliches gesteigert werden, indem man durch Anwendung der Methode von Hampe (10, c) einen großen Teil des Eisens entfernt. Die Lösung in Salpetersäure wird mit Kaliumchlorat gekocht, bis sich ein dunkelbrauner Niederschlag von Mangansuperoxyd gebildet hat, den man mit verdünnter Salpetersäure auswäscht und in der angegebenen Weise mit Natriumkarbonat prüft.

b. Will man den nassen Weg weiter verfolgen, so wird der Niederschlag getrocknet und in Salzsäure gelöst. Hat die warme Lösung eine gelbe Farbe, so muß sie mit Salpetersäure abgedampft,

und die Fällung durch Kochen mit Kaliumchlorat wiederholt werden. Der Niederschlag wird abermals durch Erwärmen mit Salzsäure gelöst.

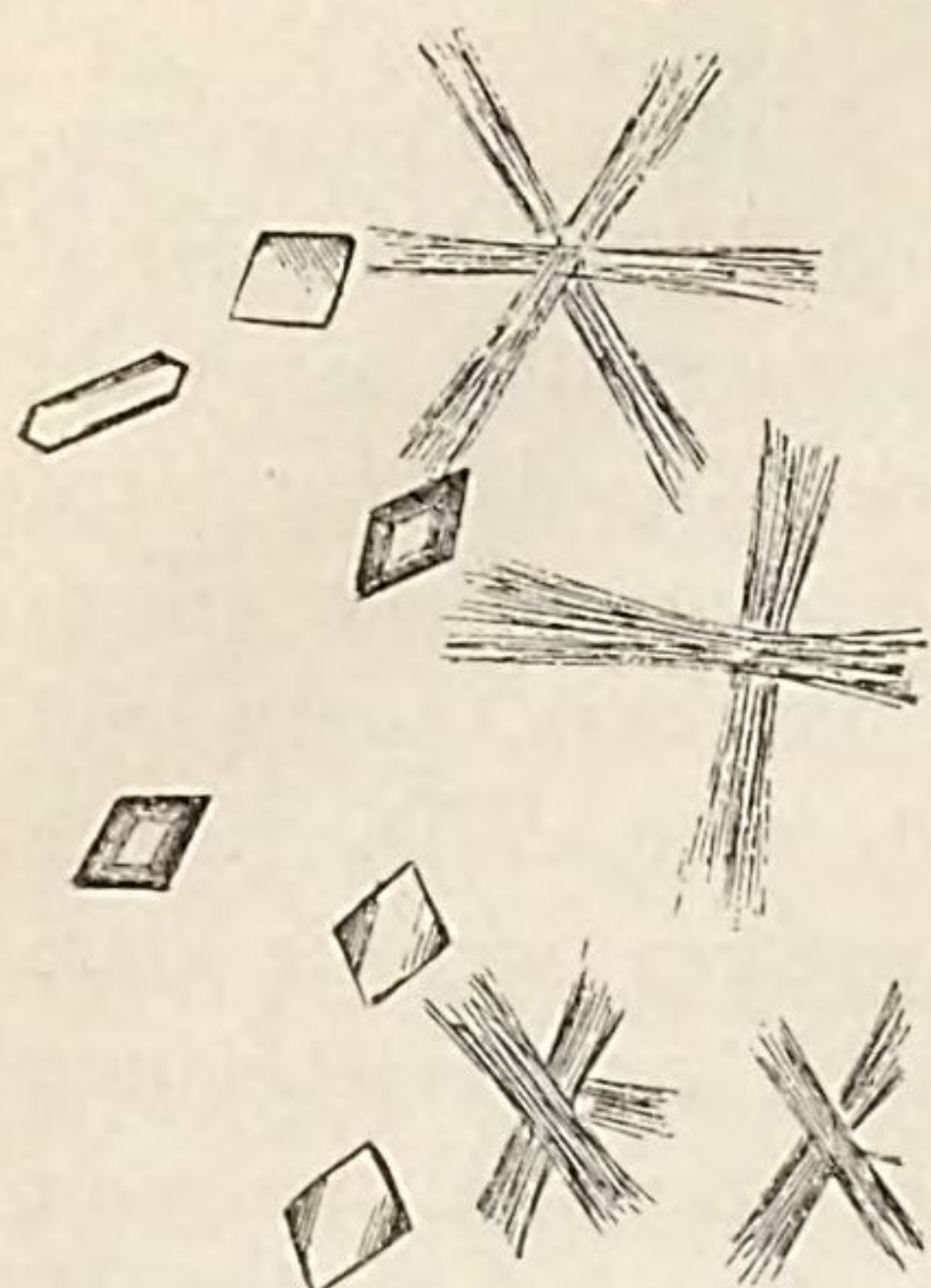


Fig. 85. Manganoxalat, mit Übermafs von Ammoniak. Vgr. 130.

Zeigt die heifse Lösung nur noch einen Stich ins Gelb, so kann man zur Prüfung auf Mangan übergehen, anderenfalls muß man zum dritten Mal mit Salpetersäure und Kaliumchlorat kochen. Die Prüfung geschieht mit Oxalsäure, in einer neutralen Lösung (10, a). Kommen keine Krystalle zum Vorschein, so steigert man die Empfindlichkeit der Reaktion durch ein Übermafs von Ammoniak. Man erhält damit farblose Speerspitzen und ausgefrante Stäbchen, welche oftmals nach Art von Radspeichen gruppiert sind.

121. Chrom im Eisen.

Hochgradiges Ferrochrom ist mit Salpetersäure schwer in Lösung zu bringen; es wird am besten auf trockenem Wege aufgeschlossen. Für die Untersuchung von Chromstahl und von armem Ferrochrom (bis zu 20 % Cr.) bietet der nasse Weg Vorteile.

a. Das Metall wird gestampft, das Pulver soweit thunlich mit Salpetersäure oxydiert, getrocknet und am Platindraht mit Salpeter und Natriumkarbonat geschmolzen, wobei Übermafs von Reagentien zu vermeiden ist. Die gesinterte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die klare Lösung konzentriert, mit Essigsäure angesäuert und mit Silbernitrat geprüft (44, a). Ist die Probe sehr klein, wie bei fraktionierter Analyse von Schliffen, so wird mit der Essigsäure ein wenig Schwefelsäure zugesetzt. Alsdann entstehen grofse rhombische Krystalle von Silbersulfat, welche durch Chromat licht orange bis feuerrot gefärbt sind, je nach dem Verhältnis der isomorphen Verbindungen Ag_2SO_4 und Ag_2CrO_4 .

b. Als Auflösungsmittel dient Salpetersäure. Die Lösung wird mit einem kleinen Zusatz von Kaliumchlorat zum Sieden erhitzt, und dieses, unter jeweiligem Zusatz von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure, fortgesetzt bis die Farbe der Lösung in ein reines Orange übergegangen ist. Hiernach setze man ein wenig Bleiacetat zu, verdünne mit Wasser und erwärme, um Bleinitrat und Bleichlorid zu

lösen. Das Bleichromat setzt sich als feines gelbes Pulver ab, welches recht gut am Glase haftet. Man wäscht es zweimal mit heißem Wasser und kann es alsdann als basisches Chromat krystallisieren lassen, indem man ein Körnchen Kaliumhydroxyd auf den feuchten gelben Überzug bringt. Ein Teil des Chromats wird aufgelöst; die Krystallbildung erfolgt da, wo die gesättigte Lösung auf Körner von unverändertem Chromat stößt. Die Krystalle des basischen Bleichromats sind kurze ausgefrante Stäbchen, zu Bündeln und Garben (40—80 μ) gruppiert. Ihre Farbe wechselt von hellem Orangerot bis Ziegelrot.



Fig. 86. Basisches Bleichromat. Vgr. 90.

122. Wolfram im Eisen.

Wolfram wird durch Salpetersäure zu Wolframsäure oxydiert, jedoch ist die Wirkung des Lösungsmittels recht langsam. Wenn gleich viel weniger widerstandsfähig als Ferrochrom, kann Ferrowolfram doch in Königswasser Ätzungen von 0,5 mm Tiefe liefern. Hochgradiges Ferrowolfram ist durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumkarbonat aufzuschließen. Die Wolframsäure kann aus der Lösung als Ammoniumphosphowolframat gefällt werden. Man fügt zu der stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ein Tröpfchen Ammoniak und sehr wenig Natriumphosphat. Durch gelindes Erwärmen wird die Ausscheidung des Phosphowolframiats (58, b) befördert. Es wird zweimal mit einem Tropfen Wasser gewaschen und kann alsdann in Thallowolframat (58, c) umgewandelt werden, durch Zusatz eines Körnchens Kaliumhydroxyd und ein paar Sekunden später eines Körnchens Thallonitrat. Ein halbes Prozent Wolfram ist auf diesem Wege leicht aufzufinden.

123. Aluminium im Eisen.

Drei Prozent Aluminium können ohne besondere Vorbereitung gefunden werden. Man löst in rauchender Salzsäure oder in Salpetersalzsäure, dampft mit einem Tropfen Schwefelsäure ab, bringt nahe an den Rückstand einen kleinen Tropfen Wasser und ein Körnchen Caesiumchlorid und läßt diese Lösung in den Rückstand einfließen. Es bilden sich sechsseitige gelbe Tafeln der Verbindung Cs_3FeCl_6 und farblose Oktaëder von Caesiummalaun (42, a). Mit einiger Sorgfalt und Geduld läßt sich dies einfache Verfahren noch auf Legierungen

mit 1,5 % Aluminium anwenden. Man setze einen kleinen Tropfen Wasser zu, sobald man kleine Alaunkrystalle sieht. Das Wasser löst die Eisenverbindung, ohne die Alaunkrystalle merklich zu schädigen, und diese entwickeln sich nun zu prächtigen Exemplaren.

b. Für kleine Mengen von Aluminium, bis zu 0,5 % herunter, muß man etwas umständlicher zu Werke gehen. Man dampft die salzsaure Lösung mit ein wenig Schwefelsäure und Kaliumsulfat ab, wäscht mit Alkohol aus, befeuchtet den Rückstand durch Anhauchen, läßt denselben trocken werden und wiederholt das Auswaschen mit Alkohol. Durch dies Verfahren wird ein großer Teil des Eisens als Chlorid beseitigt. Der Rückstand besteht aus Kaliumalaun, ein wenig Ferrichlorid und Ferrisulfat. Man löst denselben in wenig Wasser, konzentriert, setzt eine Spur Schwefelsäure zu und führt durch Zusatz von Caesiumchlorid die Krystallisation von Caesiumalaun herbei.

124. Nickel und Kupfer im Eisen.

a. Nickel wird als Tripelnitrit, $K_2NiPb(NO_2)_6$, nachgewiesen (12, a). Die Lösung in Salpetersäure wird abgedampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst. Weiter wird Natriumacetat, Kaliumnitrit und ein Körnchen Bleiacetat zugefügt. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

b. Kupfer wird ebenfalls als Tripelnitrit (23, a) nachgewiesen, nach demselben Verfahren, wie Nickel. Die Empfindlichkeit kann durch schließlichen Zusatz von Caesiumchlorid, noch mehr durch Zusatz von Thallonitrat gesteigert werden.

2. Kupfer und Kupferlegierungen.

125. Cuprooxyd im Kupfer.

Cuprooxyd (Kupferoxydul) ist die häufigste Verunreinigung des Kupfers. Sie ist am leichtesten zu entdecken durch Ätzen polierter Schiffe mit Ammoniak, da Cuprooxyd schneller gelöst wird als metallisches Kupfer. Ist Cuprooxyd in erheblicher Menge zugegen, so zeigt die geätzte Fläche ein unregelmäßiges Muster von kubischen unvollkommen entwickelten Krystallen und dazwischen tiefe schmale Furchen, die den Eindruck von Rissen oder Sprüngen machen. Sie entsprechen Anhäufungen von Cuprooxyd auf den Fugen der Kupferkrystalle.

126. Schwefel, Phosphor, Arsen im Kupfer.

Für Schwefel und Phosphor kommt dasselbe Verfahren in Anwendung, wie bei der Untersuchung von Eisen (118, 119).

Verunreinigung mit Arsen kann durch Bildung von Arsenimolybdat entdeckt werden. Man löst in Salpetersäure, erwärmt mit einem Körnchen Kaliumchlorat, fügt Ammoniummolybdat zu und wartet einige Minuten auf mögliche Abscheidung von Phosphomolybdat. Entsteht kein körniger Niederschlag, so wird mäßige Erwärmung angewendet, um die Ausscheidung von Arsenimolybdat zu veranlassen. Nach flüchtigem Auswaschen kann der Niederschlag in Ammoniak aufgelöst und durch Fällung charakteristischer Krystalle von Ammonium-Zinkarseniat (51, a) die Anwesenheit der Arsensäure vollends festgestellt werden.

127. Antimon, Wismut, Blei im Kupfer.

Kleine Beimengungen von Antimon und Wismut sind nicht leicht aufzufinden. Ein geeignetes Verfahren soll bei Besprechung der Lagermetalle (143) angegeben werden.

Blei ist leicht nachzuweisen. Der Abdampfungsrückstand einer Lösung in Salpetersäure wird in verdünnter Essigsäure gelöst, ein wenig Natriumacetat und schließlich Kaliumnitrit zugefügt. Zeigen sich nach einer Minute keine dunkelfarbigen kubischen Krystalle (23, a), so kann die Empfindlichkeit auf das dreifache gesteigert werden durch Zusatz von Thallonitrat. Auf Schliffen von Kupfer, welches mehr als 1,5⁰/₀ Blei enthält, erscheint nach dem Ätzen ein graues Netzwerk, der Art, daß die graulichen Fäden hervorragen. Ähnliche Wirkung haben 2⁰/₀ Zink, 1⁰/₀ Zinn, 0,5⁰/₀ Silber.

128. Kupferzinnlegierungen (Bronzen).

Beimischung von 2 bis 6⁰/₀ Zinn hat die Entstehung härterer gelblicher Netzfäden in einem rötlichen Metall zur Folge. Bronzen, welche 8—15⁰/₀ Zinn enthalten, zeigen auf geätzten Flächen kreuzförmige und dendritische Gruppen von würfligen Krystallen, orange-farbig oder dunkelgelb, in einer gleichförmig lichtgelben Grundmasse. Die Grundmasse von Bronzen mit 15—20⁰/₀ Zinn ist nahezu weiß, die

Krystalle sind lichtgelb, sehr klein, in Reihen geordnet, die einander unter rechten Winkeln kreuzen. Die Härte der weissen Legierung kann über

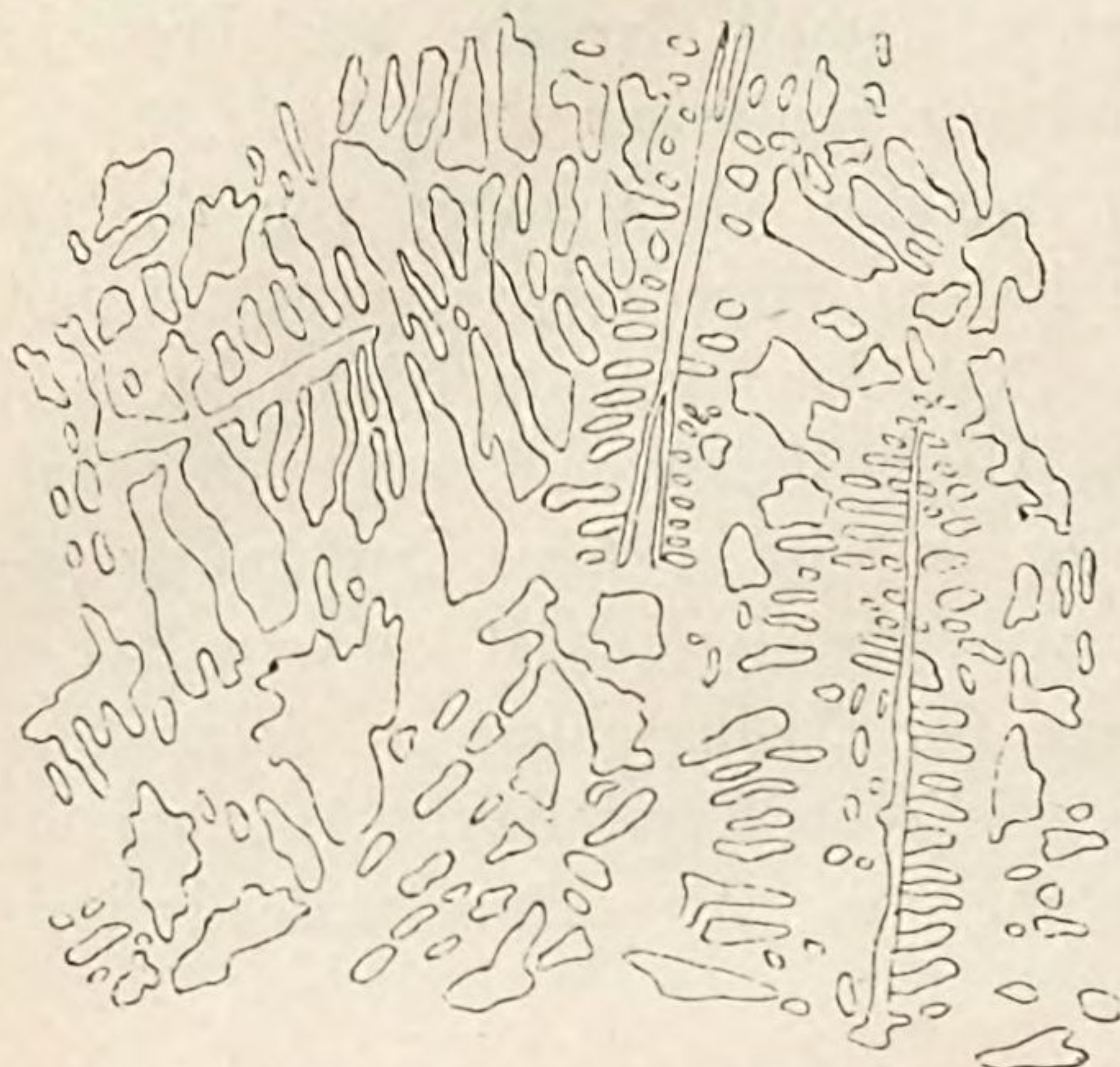


Fig. 87. Geschützbronze, mit 10% Zinn. Vgr. 50.

vier hinausgehen (Kupfer = 3), zugleich leistet sie Lösungsmitteln mehr Widerstand als das gelbe Metall. Als Ätzmittel für Bronze ist Ammoniak zu empfehlen. Es löst zu Anfang fast nur Kupfer, später geht auch Zinn als Stannooxyd in Lösung, wahrscheinlich infolge einer untergeordneten Wirkung der ammoniakalischen Lösung von Cuprioxyd.

129. Mikrochemische Untersuchung von Bronze.

a. Die Anwesenheit von Zinn kann durch Auflösen einer Probe in Salpetersäure und Aufkochen mit einem Übermafs des Lösungsmittels dargethan werden. Das Zinn wird als Metazinnsäure ausgefällt, die nach flüchtigem Auswaschen in heifser Salzsäure gelöst und mit Caesiumchlorid geprüft werden kann (35, a). Ist viel Kupfer zugegen, so treten neben farblosen Oktaedern des Chlorostannats bräunliche Prismen eines Doppelchlorids von Kupfer und Caesium auf, welche von Wasser leicht gelöst werden.

b. Die kleine Menge von Phosphor (gewöhnlich weniger als 1%), welche in Phosphorbronze zugegen ist, verbindet sich mit dem Zinn, wenn solche Bronze in Salpetersäure gelöst wird. Es entsteht ein weifser Niederschlag von Metazinnsäure und Stanniphosphat, letzteres in Salpetersäure fast unlöslich. Es kann durch Kochen mit Wasser und Natriumkarbonat zerlegt werden. Aus der alkalischen Lösung wird durch Ammoniumchlorid und Magnesiumacetat Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (52, a), der Rückstand wird wie unter a auf Zinn geprüft.

c. Viele Bronzen enthalten kleine Mengen von Blei, welches mit dem Kupfer in Lösung geht und mit diesem als Tripelnitrit (127) nachgewiesen wird. Zink ist oft in so grofser Menge zugegen, dafs

die fraglichen Legierungen füglich zum Messing gestellt werden könnten. In betreff der Untersuchung vgl. 130, 132.

130. Kupfer-Zinklegierungen (Messing).

Die Kupfer-Zinklegierungen sind im allgemeinen homogener als die Bronzen. Flecken von weißer Legierung, den sogenannten Zinnflecken der Bronze entsprechend, kommen hier nicht vor. Durch Ätzen wird auf Schliffen von Rotmessing mit 3 bis 12⁰/₀ Zink ein gelbes Netzwerk auf rötlichem Grund bloßgelegt; auf Schliffen von Gelbmessing (20—50⁰/₀ Zink) ein gelbes Gewebe, dessen Grund ein dunkleres Gelb zeigt. Mit Ammoniak erhält man gute Ätzfiguren; es hat nur den einen Übelstand, daß die Schliffe einen dunklen Saum von gefällttem Kupfer bekommen, der für Messing sehr charakteristisch ist, den Präparaten jedoch ein unschönes Ansehen giebt. Da dieser dunkle Saum schwer zu entfernen ist, so thut man am besten, sein Entstehen zu verhindern, indem man die Schliffe in Ammoniakflüssigkeit eintaucht, statt sie damit zu übergießen. Erhitzen und Ablöschen in verdünnter Schwefelsäure giebt ebenfalls gute Ätzfiguren; auf Bronze roten Grund mit weißlichem Netzwerk, auf Messing orangefarbigen Grund mit gelbem Netzwerk. Mit konzentrierter Salpetersäure erhält man auf Bronze deutliche Hochätzung; auf Messing ist der Höhenunterschied in den Teilen der Ätzfiguren unbedeutend, die Farbe ein glänzendes Goldgelb.

An Härte steht Messing hinter Bronze zurück. Von 8 bis zu 50⁰/₀ Zink zeigen sich nur unbedeutende Schwankungen der Härte zwischen 3,1 und 3,2, auch ist kein Unterschied in der Härte der Krystalle und der Grundmasse zu finden.

131. Mikrochemische Untersuchung von Messing.

Um die Anwesenheit von Zink nachzuweisen, löse man in Salpetersäure, dampfe ab, womöglich auf dem Messing und wiederhole das Abdampfen nach Zusatz von Wasser. Durch dies Verfahren wird viel Kupfer als Metall niedergeschlagen, und eine entsprechende Menge Zink in Lösung gebracht. Der Abdampfungsrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung auf Platin abgedampft und die rückständigen Nitrate durch weiteres Erhitzen zersetzt. Der schwarze Rückstand wird mit einem Tropfen Wasser und ein wenig Natriumhydroxyd bis

zum Eintrocknen erwärmt und mit kaltem Wasser ausgezogen. Zinkoxyd geht in Lösung, Cuprioxyd bleibt ungelöst. War Blei zugegen, so befindet sich dies mit dem Zink in der Lösung. Muß die Lösung konzentriert werden, so hat man darauf zu achten, daß sie hierbei nicht zum Sieden kommt, da verdünnte alkalische Lösungen von Zinkoxyd bei Siedhitze Zersetzung erleiden. Nach dem Erkalten füge man ein wenig Ammoniumkarbonat zu und warte die Verflüchtigung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ab. Ist wenig Zink zugegen, so lasse man den Probetropfen eintrocknen, alsdann legt ein Tropfen Wasser die farblosen scharfen Tetraëder von Natrium-Zinkkarbonat (14, a) bloß.

Blei wird in der salpetersauren Lösung als Tripelnitrit (22, e) nachgewiesen. Bisweilen ist es in so großer Menge zugegen, daß es störenden Einfluß auf den soeben beschriebenen Nachweis des Zinks hat. In diesem Fall dampft man mit Zusatz von Ammoniumkarbonat ab, wäscht das Zinkoxyd aus, löst in einem Tröpfchen Essigsäure und findet das Zink mittelst Ammonium-Mercurisulfocyanat (13, c; 23, c).

Eisen ist einer der Bestandteile von Deltametall, zum Betrage von 0,5 bis 2 Prozent. Es ist leicht als Ferrocyanid nachzuweisen (43, a), nachdem das Kupfer auf blankem Zink gefällt ist.

132. Statuenbronze.

Im allgemeinen kann man Statuenbronze als ein Rotmessing bezeichnen, welches in veränderlichem Verhältnisse mit Zinn und Blei legiert ist. Kann man sich durch Feilen oder Abschaben Späne der Legierung verschaffen, so bietet die Untersuchung keine Schwierigkeit. Das Zinn wird durch Erhitzen mit Salpetersäure als Metazinnsäure abgeschieden (129), in der Lösung werden Zink und Blei nach demselben Verfahren aufgesucht, wie in einer Lösung von Messing. In Fällen, wo Feilen oder Schaben nicht statthaft ist, reibe man einen Teil des Gegenstandes mit einem feuchten Läppchen, welches leicht mit feinem Schmirgel bestäubt ist. Soweit es kein Metall aufgenommen hat, wird das Leinen weggeschnitten, das Übrige wird in gelinder Wärme mit Salzsäure und ein wenig Salpetersäure ausgezogen, und die Lösung zweimal mit Salpetersäure abgedampft. Hierdurch werden organische Substanzen zerstört und das Zinn als Metazinnsäure abgeschieden. Der Abdampfungsrückstand wird mit

verdünnter Salpetersäure ausgezogen und die Lösung, wie oben, auf Zink und Blei geprüft.

133. Kupfer-Aluminiumlegierungen, Aluminiumbronze, Aluminiummessing.

Aluminiumbronze (Kupfer-Aluminium) kann in einfachster Weise von Aluminiummessing (Kupfer-Zink-Aluminium) mittelst Ammoniak unterschieden werden. Auf glatt gefeilten und mit feinem Schmirgelpapier abgeriebenen Flächen von Aluminiumbronze erhält man durch Aufgießen von Ammoniak gleichförmige Ätzung; auf Aluminiummessing erscheint sehr bald ein dunkler Saum (vgl. 130). Weiteren Anhalt zur Unterscheidung bietet das Gefüge. Aluminiummessing zeigt das feine Gitterwerk von gewöhnlichem Messing, mit stärkeren Höhen und Tiefen. Geringhaltige Aluminiumbronze (2⁰/₀—6⁰/₀ Al) giebt ein Netzwerk wie geringhaltige Zinnbronze; von 8⁰/₀ Aluminium an macht sich ein gefilztes Gefüge geltend und tritt sehr deutlich in Legierungen mit 10 bis 12⁰/₀ Aluminium hervor. Um dies Gefüge sichtbar zu machen, muß man mit Ammoniak oder Salpetersäure ätzen; Erhitzen giebt auf Aluminiumbronze keine Ätzung und auch keine brauchbaren Anlauffarben. In mehreren metallurgischen Werken wird Aluminiumbronze mit 10⁰/₀ Aluminium als eine gleichförmige Verbindung (Cu₄Al) hingestellt, und weiter wird angegeben, daß sie Kupfer-Zinnbronze an Härte übertrifft. Diese Angaben sind unrichtig; die zweite schreibt sich wahrscheinlich von Wahrnehmungen an Legierungen mit ansehnlichem Siliciumgehalt her. Aluminiumbronze und Aluminiummessing haben nahezu gleiche Härte mit gewöhnlichem Messing, sind dem letzteren aber weit überlegen an Festigkeit und an Glätte unter der Feile. Aluminiumbronze mit 10⁰/₀ Aluminium wird von geringhaltiger Geschützbronze (8⁰/₀ Zinn) tief geritzt.

134. Kupfer mit kleinem Zusatz von Aluminium.

Legierungen, welche mindestens 3⁰/₀ Aluminium enthalten, können ohne besondere Vorbereitung auf Aluminium geprüft werden. Man wende hierbei das unter 123, a beschriebene Verfahren an. Für feinere Untersuchungen kann man Kupfer und Zink mit Oxalsäure ausfällen. Man dampft die Lösung in Salpetersäure ab, fügt Wasser und Oxalsäure zu, dampft abermals ab, zieht mit Wasser aus und wiederholt diese Behandlung, bis Wasser keinen Rückstand läßt. Die

letzte Lösung wird mit Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand bis zum Dampfen erhitzt. Die Prüfung auf Aluminium (42, a) erfordert keine besonderen Vorsichtsmafsregeln.

135. Kupfer und Silicium — Siliciumbronze, Cowles' Bronzen.

Der Einfluß von Silicium auf die Farbe und das Gefüge der Legierungen mit Kupfer ist viermal so groß als der von Zinn und zweimal so groß in Bezug auf Härtung. Das Gefüge einer Legierung von Kupfer mit 1% Silicium gleicht dem Gefüge gewöhnlicher Bronze mit 4% Zinn. Geht der Gehalt an Silicium über 5% hinaus, so wird der härtende Einfluß sehr auffallend; die Legierungen nähern sich dem Weiß und enthalten eigentümliche graue Nadeln und Plättchen, die in Cuprosilicium mit 10% Silicium als ein wesentlicher Gemengteil gelten müssen. Von Farbe und Glanz gleichen sie Graphit, an Härte übertreffen sie Feldspat, und werden von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel angegriffen. Von einem Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure werden sie schnell unter Entweichen brauner Dämpfe aufgelöst; die Lösung enthält Silicium und eine Spur von Kupfer.

136. Wirkung von Silicium auf Kupferlegierungen.

Gewöhnliche Bronze wird durch Zusatz von Cuprosilicium weißer, während ihre Härte und Hämmerbarkeit wenig beeinflusst werden. Eine Legierung von Kupfer mit 6% Zinn und 2% Silicium hat die Farbe und das feinkrystallinische Gefüge der Glockenbronze mit 20% Zinn, dabei kann sie kalt gehämmert werden und hat die Härte von Geschützbronze mit 8% Zinn.

137. Mikrochemische Untersuchung von Siliciumbronzen.

Für die Untersuchung Silicium führender Bronzen kann das folgende Verfahren angewendet werden. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird Zinn in unlösliche Metazinnsäure übergeführt; Silicium geht mit Kupfer in Lösung. Es wird auf einem gefirnissten Objektträger durch Zusatz von Ammoniumfluorid und Natriumchlorid als Natriumfluosilikat niedergeschlagen (39, a). Hat man mit Legierungen zu thun, die viel Zinn und wenig Silicium enthalten, so kann mitgeführtes Zinndioxyd bei der Endreaktion störend werden, weil einige

Ähnlichkeit zwischen dem Fluostannat und dem Fluosilikat von Natrium besteht. In diesem Fall nehme man die Mutterlauge mit einem Röllchen Filtrierpapier auf, wasche die Fluorsalze mit einem Tropfen Wasser, bringe sie in einem Wassertropfen auf einen gewöhnlichen Objektträger und erhitze sie mit Bariumacetat. Hierbei entsteht das charakteristische Bariumfluosilikat (63, b), welches nicht mit dem analogen Fluostannat verwechselt werden kann.

138. Legierungen des Kupfers mit Silicium und Aluminium.

Siliciumhaltige Aluminiumbronzen (Cowles' Bronzen) sind härter als die entsprechenden Legierungen von Kupfer und Aluminium. Eine Legierung von Kupfer mit 10% Aluminium und 2% Silicium ist härter als Eisen; mit 10% Aluminium und 3% Silicium erhält man eine graulichgelbe, etwas spröde Legierung, die an Härte (5,0) gewöhnlichem gehärtetem Stahl gleichkommt, stellenweise hat sie gleiche Härte mit gehärtetem Werkzeugstahl. An diesen Stellen bemerkt man graue Nadeln, wahrscheinlich von krystallisiertem Silicium. Das beste Lösungsmittel für diese merkwürdigen Legierungen ist Salpetersalzsäure. In der Lösung kann Aluminium mittelst Schwefelsäure und Caesiumchlorid nachgewiesen werden, alsdann muß man aber zur Sublimation mit Ammoniumfluorid greifen um das Silicium zu isolieren. Besser ist es, den größten Teil des Aluminiums als Ammoniumfluoaluminat (42, b) zu fällen, und sodann in demselben Tropfen das Silicium als Natriumfluosilikat (39, a) nachzuweisen. Man kann hierbei in folgender Weise zu Werke gehen. Zunächst wird die Lösung in Salpetersalzsäure bis zu breiiger Beschaffenheit konzentriert, und diese Masse in einen Tropfen Wasser auf einem gefirniften Objektträger gebracht, worin ein Übermaß von Ammoniumfluorid und etwas Ammoniumacetat gelöst ist. Nachdem die Oktaëder von Ammoniumfluoaluminat ihre volle Größe erreicht haben ($40\ \mu$), wird die Mutterlauge abgezogen und derselben ein wenig Ammoniumfluorid und Ammoniumacetat zugesetzt, um zu ermitteln, ob noch Fluoaluminat abgeschieden wird. Bilden sich nur vereinzelte kleine Krystalle, so wird Natriumchlorid zugefügt. Es fällt sofort eine körnige Masse von Kryolith nieder und in größerer Entfernung bilden sich sechsseitige Täfelchen und Sterne von Natriumfluosilikat. Wenn die Menge des ausgefallenen Natriumfluoaluminats zu groß ist, so ziehe man alsbald die Mutterlauge ab und lasse dieselbe eintrocknen;

auf Zusatz eines Wassertropfens werden dann die charakteristischen Krystalle des Natriumfluosilikats zum Vorschein kommen.

139. Kupfer und Mangan — Manganbronze, Manganmessing.

Die Wirkung von Mangan auf Kupfer gleicht der von Nickel. Mit 10⁰/₀ Mangan erhält man eine blafsrote Legierung, mit 20⁰/₀ Mangan wird die Farbe graulich; mit 30⁰/₀ Mangan ist sie nahezu weifs. Eine gelbe Legierung war nicht herzustellen. Alle Legierungen bis zu 30⁰/₀ Mangan erwiesen sich hämmerbar. Die Härte wechselt von 3,0 bis 3,2. Geringhaltiges Manganmessing unterscheidet sich kaum in Härte und Gefüge von gewöhnlichem Messing; mit gleichen Teilen (je 15⁰/₀) Mangan und Zink hat es die Farbe, das Gefüge und die Härte von Argentan. Manganbronze hat feineres Gefüge und die gröfsere Härte der Kupfer-Zinnlegierungen. Eine Legierung mit 10⁰/₀ Mangan und 5⁰/₀ Zinn ist beinahe weifs, ihre Härte gleich der von Geschützbronze mit 8⁰/₀ Zinn. Aus Legierungen dieser Art kann das Zinn durch Erhitzen mit Salpetersäure abgeschieden werden; aus der Lösung wird Mangan als Superoxyd durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gefällt (120). Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und in der Lösung das Zink in derselben Weise gesucht, wie in einer Lösung von Messing (131).

140. Kupfer und Nickel — Nickelin, Manganin, Argentan.

Alle diese Legierungen sind lichtgrau, mit einem Stich ins Gelb, ihre Härte nur wenig höher als die von Messing (3,0—3,2). Das Gefüge von Nickelin und Argentan ist ein grobes Netzwerk; Manganin ist körnig, von sehr feinem Gefüge. Bei der Untersuchung dieser Legierungen fasse man zuerst die Fällung von Mangan als Superoxyd (120) ins Auge. Hierauf wird metallisches Kupfer mit Hilfe von blankem Eisen abgeschieden. Die Reduktion kann durch gelinde Wärme und durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt werden. Um sicher zu gehen, ziehe man nach etwa zwei Minuten einen Teil der Flüssigkeit zur Seite, füge eine Spur Schwefelsäure zu und warte ab, ob ein Niederschlag erfolgt. Wird das Eisen im Lauf einer Minute nicht rot gefärbt, so bringe man die Lösung auf einen Objektträger, setze Essigsäure und Natriumacetat zu und prüfe mit Kaliumnitrit und Bleiacetat (12, a) auf Nickel. Schliesslich

dampfe man mit einem Übermaß von Ammoniak ab, wasche aus und prüfe den Rückstand mit Natriumhydroxyd und Ammoniumkarbonat auf Zink (131).

3. Legierungen von Blei, Zinn und anderen Metallen.

141. Blei, Zinn und Antimon.

Legierungen von Blei und Zinn in sehr wechselndem Verhältnis sind allgemein in Gebrauch. Legierungen von Blei und Antimon (Hartblei) sind das wesentliche Material für Buchdrucklettern. Pewter und Britanniametall sind aus Zinn und Antimon zusammengesetzt, mit wechselnden Mengen von Blei und auch wohl mit kleinen Zusätzen von Kupfer und Wismut. Legierungen von ähnlicher verwickelter Zusammensetzung werden auch zum Guß kleiner Lettern benutzt.

a. Eine Beimischung von Zinn zu Blei kann in derselben Weise aufgesucht werden wie in Kupferlegierungen (120). Von größerer Wichtigkeit ist die Nachweisung von Blei in Zinn. Gewalztes und gepresstes Metall muß mit Salpetersäure behandelt werden. Blei und die meisten anderen Verunreinigungen (Kupfer, Eisen, Zink) gehen in Lösung. Der Überschuß von Salpetersäure wird durch Abdampfen entfernt, hierauf wird Essigsäure, Natriumacetat, Kaliumnitrit und, wenn möglichst große Empfindlichkeit verlangt wird, ein Körnchen Thallonitrat zugesetzt. Zeigen sich dunkelbraune oder schwarze Würfel, so ist die Anwesenheit von Blei und Kupfer festgestellt. Andernfalls wird die eine Hälfte der Lösung mit Kupferacetat auf Blei, die andere mit Bleiacetat auf Kupfer untersucht. Auf diesem Wege können 0,05% Blei ohne Schwierigkeit gefunden werden.

b. Auf ebenen Flächen von gegossenem Zinn kann man 0,5% Blei durch Ätzen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure entdecken. Man kann dazu recht wohl Jodkalium in Chlorwasserstoffsäure lösen und von Zeit zu Zeit ein wenig Kaliumnitrit zusetzen, so daß die Mischung eine blaßgelbe Farbe hat. Nach einer oder zwei Minuten zeigt sich ein gelbes Netzwerk, einer Anhäufung von Blei in der Mutterlauge der Zinnkrystalle entsprechend. Offenbar erfüllt die gesetzliche Beschränkung des zulässigen Bleigehalts auf 1% nicht ihren Zweck, vollkommene Sicherheit gegen Auflösung von Blei aus Zinn zu gewährleisten. Auf Gegenständen, welche mit dem Polier-

stahl überarbeitet sind, gelingt der Versuch erst, nachdem die ge-
glättete Oberflächenschicht durch Abreiben oder Abschaben entfernt ist.

c. Hartblei wird mit Salpetersäure behandelt. Der größte Teil
des Antimons bleibt als unlösliches Antimonoxyd zurück. Die
weitere Prüfung kann nach 49, a ausgeführt werden. Von Legierungen
aus Zinn und Antimon erhält man ein Gemisch von Metazinnsäure
und Antimonoxyd, welches in Salzsäure gelöst werden kann. Zinn
kann in dieser Lösung stets mit Caesiumchlorid (35, a) nachgewiesen
werden, und irgend erhebliche Beimischungen von Antimon werden
durch dasselbe Reagens angezeigt (49, a). Legierungen von Blei und
Zinn mit kleinen Mengen von Antimon und Kupfer erfordern eine
andere Behandlung. Die Lösung in Salpetersäure wird bis zum Ein-
trocknen abgedampft. Durch Erwärmen mit Wasser werden Nitrate
von Blei und Kupfer ausgezogen, während Metazinnsäure, Antimon-
oxyd, Antimoniate und basische Nitrate von Kupfer und Wismut
zurückbleiben. Die Lösung dieses Rückstandes in Salzsäure kann
nach 35, a auf Zinn untersucht werden. Nachdem dies geschehen
ist, erwärmt man gelinde auf blankem Zinn und erhält einen schwarzen
oder rötlichen Überzug von metallischem Antimon, Kupfer und Wis-
mut. Die weitere Scheidung soll unter 143, d besprochen werden.

d. Arsen kann in Blei durch Auflösen in Salpetersäure, Er-
wärmen mit Kaliumchlorat und Fällen der Arsensäure mit Ammonium-
molybdat nachgewiesen werden (51, b). Den gelben Niederschlag
kann man nach dem Auswaschen in Ammoniak lösen und die Lösung
mit Zinkacetat prüfen. Die Reaktion mit Calciumacetat (51, a)
wird durch den reichlichen Niederschlag von Calciummolybdat un-
sicher gemacht.

Legierungen von Zinn und Arsen sind weniger leicht zu unter-
suchen. Mit Salpetersäure und Kaliumchlorat erhält man einen
weißen Niederschlag, welcher aus Metazinnsäure und Stanniarseniat
($\text{Sn}_2\text{As}_2\text{O}_9 + 10\text{H}_2\text{O}$) besteht. Stanniarseniat ist in Salpetersäure fast
unlöslich; durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und Am-
moniummolybdat wird es allmählich zersetzt. Nach Glühen mit
Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser bleibt ein großer Teil
des Zinndioxyds ungelöst. In der Lösung kann man die Arsensäure
mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat suchen, doch wird der
Erfolg meistens zu wünschen übrig lassen. Besseren Erfolg hat man
mit dem folgenden Verfahren. Der weiße Niederschlag wird ge-

trocknet, mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals getrocknet, um Spuren von Stannichlorid zu beseitigen. Durch Kochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat wird Natriumarseniat mit wenig Natriumstannat ausgezogen. Das letztere wird durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid unter Fällung von Zinndioxyd zersetzt. Die klare Lösung kann alsdann mit Ammoniak und Zinkacetat auf Arsensäure untersucht werden. Das Ammonium-Zinkarseniat zeigt dieselben Formen wie die entsprechende Calciumverbindung, welche in diesem Fall nicht zur Verfügung steht, wegen der Anwesenheit einer großen Menge von löslichem Karbonat. Übrigens ist die Reaktion mit Zinkacetat eben so beweisend für die Anwesenheit von Arsensäure wie die Reaktion mit einem Calciumsalz. Ist sehr wenig Arsen zugegen, so kann ein großer Teil des Zinns aus der Legierung entfernt werden durch Behandlung mit rauchender Salzsäure, welcher man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Salpetersäure zusetzt. Durch schließliches Erhitzen kann jeder Verlust verhütet werden, indem hierbei alles Arsen, welches etwa in Lösung gelangt ist, reduziert wird.

142. Abklatschmetalle.

Die Legierungen von Rose und Newton sind aus Zinn, Blei und Wismut zusammengesetzt; Wood's und Lipowitz's Legierungen enthalten außerdem Cadmium.

Zunächst kann man versuchen durch Schmelzungsproben einen Anhalt zu gewinnen. Man erhitze auf einem Stück Eisenblech Schnitzel von Klempnerlot und von der fraglichen Legierung; die letztere wird vor dem Zinnlot schmelzen, wenn sie Wismut enthält. Sodann erhitze man die Legierung in Wasser, mit einem Tropfen Salzsäure, schmilzt sie nicht, ehe das Wasser zum Sieden kommt, so wird die Anwesenheit von Cadmium sehr unwahrscheinlich. Behufs vollständiger Untersuchung wird eine Probe in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zum Eintrocknen abgedampft, der Rückstand mit einem großen Tropfen Wasser erwärmt und die Lösung abgezogen. Sie enthält Blei, Cadmium und eine Spur Wismut. Der Rückstand wird mit Salpetersäure ausgezogen; in der erhaltenen Lösung ist, nach Entfernung der überschüssigen Säure, mit Kaliumbioxalat oder Kaliumsulfat das Wismut nachzuweisen (48, a, c). Was ungelöst blieb, wird mit Salzsäure in Lösung gebracht und mit Caesiumchlorid auf Zinn geprüft (35, a). In der zuerst abgezogenen Lösung, welche

das Blei und Cadmium enthalten muß, wird Blei durch Zusatz von sehr wenig Kaliumjodid gefunden (22, b), alsdann wird die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, das Cadmiumsulfat mit Wasser ausgezogen und durch Zusatz von Kaliumoxalat (14, b) nachgewiesen. Hat der Niederschlag von Cadmiumoxalat ein verdächtiges feinkrystallinisches Ansehen, so weist dies auf Zink; man erhitzt ihn alsdann mit Schwefelsäure, löst in wenig Wasser und einem Übermaß von Ammoniak und bewirkt die Scheidung von Zink und Cadmium mittelst Natriumbikarbonat (13, a). Übrigens kann in dem Niederschlag von Oxalat die Anwesenheit von Cadmium mit Hilfe von Schwefelwassertoff festgestellt werden, welcher die Krystalle von Cadmiumoxalat lebhaft gelb färbt.

143. Lagermetalle.

Zunächst einige Analysen, die eine Vorstellung von der verschiedenartigen Zusammensetzung der Legierungen geben können, welche für Achsenlager in Gebrauch sind.

	Sn	Sb	Cu	Pb	Zn
Lagermetalle der preussischen	91	6	3	—	—
Bahnen					
Lagermetall, bayerische Bahnen	90	8	2	—	—
Magnoliametall	5,9	16,3	—	77,8	—
Fenton's Metall	—	14,5	5,5	—	80

a. Zink wird auf demselben Wege gefunden, wie bei der Untersuchung von Messing (131). Ist Blei zugegen, so wird dasselbe aus der alkalischen Lösung durch den Zusatz von Ammoniumkarbonat sogleich niedergeschlagen; die abgezogene ammoniakalische Lösung liefert dann bei dem Verdunsten die charakteristischen Tetraëder der Zinkverbindung. Aus Fenton's Metall kann mit verdünnter Schwefelsäure Zink mit Spuren von Kupfer ausgezogen werden. Die Lösung wird ohne weiteres mit Natriumkarbonat auf Zink untersucht (13, a).

Blei und Kupfer werden in einem Tröpfchen der ursprünglichen salpetersauren Lösung mittelst Kaliumnitrit aufgesucht (141, a).

b. Wismut kann durch Sublimation des Chlorids von den übrigen Metallen getrennt werden. Die Lösung in Salpetersäure wird zweimal abgedampft, das zweite Mal mit verdünnter Salzsäure. Das Blei wird zum größten Teil durch Erwärmen mit Wasser weggeschafft

und der Rückstand nach der unter 70 gegebenen Anweisung behandelt. Ist die Erhitzung bei der Sublimation nicht über dunkle Rotglut hinausgegangen, so macht der Nachweis des Wismuts (48, a, c), in dem Sublimat keine Schwierigkeit.

c. Antimon kann ebenfalls sublimiert werden, doch läßt sich die Anwesenheit desselben auf diesem Wege nur dann genügend feststellen, wenn es ein Fünftel der Legierung ausmacht. Weit besser bewährt sich die Fällung als Natriumantimoniat (49, d), mit welcher man bei der Untersuchung von Legierungen mit 3⁰/₀ Antimon noch guten Erfolg hat. Der Rückstand von Oxyden und basischen Nitraten, welcher nach dem Ausziehen des Abdampfungsrückstandes mit Wasser bleibt, wird mit Salpeter geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in der Wärme mit Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd ausgezogen und die Lösung mit Natriumchlorid und einem Tröpfchen Alkohol geprüft.

d. Sind Zinn und Blei die überwiegenden Bestandteile eines Lagermetalles, so behandle man dasselbe mit Salpetersäure und dampfe in einem kleinen Porzellantiegel ab. Der Rückstand wird nochmals, mit Salzsäure abgedampft und mit einem reichlichen Zusatz von Wasser erwärmt. Kupfer, Zinn und der größte Teil des Bleis gehen in Lösung. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung metallisches Antimon, Wismut und etwas Kupfer durch Erwärmen auf blankem Zinn ausgefällt. Der dunkle Überzug von pulverigem Metall wird durch schnelles Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure abgelöst, ausgewaschen und nach Oxydation mit Salpetersäure durch Schmelzen mit Salpeter für die Prüfung auf Antimon (49, d) vorbereitet. Wismut wird in dem Rückstand gesucht, welcher nach dem Ausziehen des Kaliumantimoniats bleibt.

4. Legierungen der Edelmetalle.

144. Allgemeine Eigenschaften.

Alle Legierungen der Edelmetalle haben eine bemerkenswerte Neigung zu krystallisieren, wobei sie sich in Legierungen von ungleicher Schmelzbarkeit spalten. Auf geätzten Schliffen bilden diese Spaltungsprodukte mehr oder weniger regelmäßige farbige Muster. Drei Prozent Gold in Silber macht sich durch gelbe Fäden auf weißem Grunde bemerklich. In Legierungen mit Kupfer erfolgt bei

einem Goldgehalt von zwei Prozent Ausscheidung einer goldreichen Legierung. Dieselbe Grenze findet man in Legierungen von Platin mit Kupfer oder Zink. Für Silber geht die Ausscheidung viel weiter. In Zink wird durch 0,5% Silber eine reichliche Krystallisation der Verbindung AgZn hervorgebracht, die auf Schliffen leicht sichtbar gemacht werden kann durch Ätzen mit Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure. In Kupfer bringt 0,1% Silber geknickte weißliche

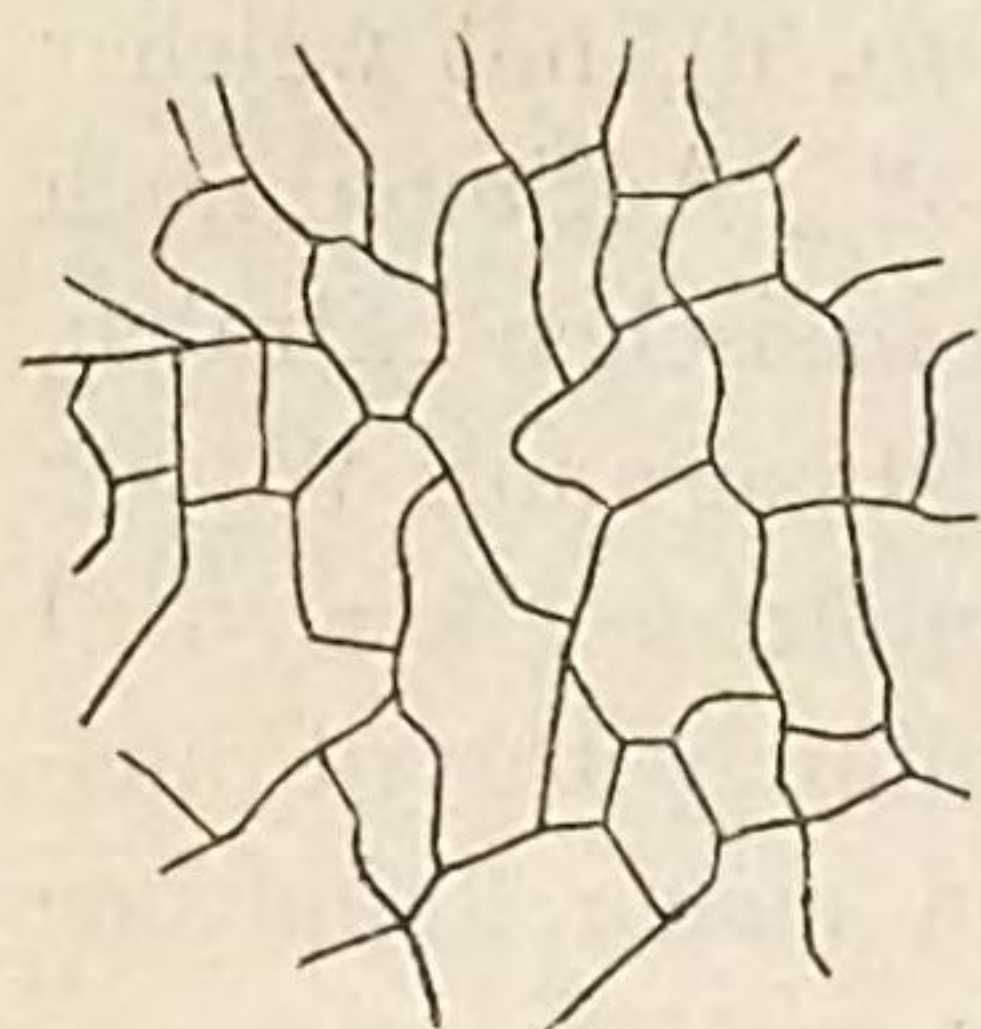


Fig. 88. Kupfer mit 1% Silber, mit Salpetersäure geätzt. Vgr. 40.

Fäden hervor; mit 0,5% erhält man in Körnern von 1,3 gr ein ununterbrochenes Netzwerk. Ein Prozent Silber kann ohne Schwierigkeit in Körnern von 0,3 gr sichtbar gemacht werden, welche mit der Lötrohrflamme auf Kohle geschmolzen sind. Da diese Probe sich durch Schnelligkeit und Sicherheit empfiehlt, mögen einige Angaben über die Ausführung derselben hier eine Stelle finden. Man schmelzt 0,2 bis 0,4 gr der zu untersuchenden kupferreichen

Legierung in einem flachen Grübchen auf einem Stück Holzkohle. Borax ist unnötig, wenn eine gute Reduktionsflamme angewendet wird. Sobald das Metall zu einem glatten Sphäroid geschmolzen ist, muß weniger Wind gegeben werden, um die Erstarrung allmählich und in einer reduzierenden Umgebung herbeizuführen. Auf diese Weise läßt sich das Spratzen in den meisten Fällen verhüten. Sollte es dennoch eintreten, so bleibt nichts übrig als Umschmelzen mit ein wenig Borax. Die Körner werden im Stahlmörser zu Scheiben von 5 mm Durchmesser ausgeplattet und diese auf einer Seite mit der Schlichtfeile geglättet und auf einem feinen Wetzstein fertig gemacht. Reibt man den Stein mit sehr wenig Petroleum ein, so wird das Polieren kleiner Schliffe erheblich erleichtert. Zum Ätzen bedient man sich konzentrierter Salpetersäure. Man legt das polierte Scheibchen auf einen trockenen Objektträger, berührt es mit einem in die Säure getauchten Glasstab von gleichem Durchmesser und läßt es in eine Schale mit Wasser gleiten, sobald das Aufbrausen sich über die ganze Fläche verbreitet hat. Man hat dann nur noch mit einem weichen Lappen abzureiben um das Präparat zur Untersuchung fertig zu stellen. Bisweilen ist das Netzwerk durch sternförmige Gebilde unterbrochen, die von mehreren Krystallisationsmittelpunkten ausgegangen sind. Gelänge es, diese Unregelmäßigkeiten zu ver-

meiden, so könnte man daran denken, solche Ätzungen für schnelle Abschätzung kleiner Mengen von Silber zu verwerten.

Mit Anlauffarben läßt sich auf kupferreichen Legierungen von Gold und Silber überraschende Wirkung erzielen. Wenn der Gehalt an Edelmetall über 20% hinaus geht, so werden die Anlauffarben schwach und unansehnlich.

145. Goldlegierungen.

a. Legierungen von Gold mit Silber sind leicht zu untersuchen, solange der Gehalt an Gold unter 30% bleibt. Das Silber kann mit Salpetersäure ausgezogen und nach 7, a, b nachgewiesen werden; das zurückgebliebene Gold wird in Salpetersalzsäure gelöst, und die Lösung mit Stannochlorid oder mit Thallonitrat geprüft (26, a, b). Legierungen aus nahezu gleichen Teilen Gold und Silber, die man unter Mustern von gediegenem Gold antreffen kann, können bei dem Auflösen Schwierigkeiten machen. Sie müssen vor dem Lötrohr mit dem dreifachen Gewicht Blei zusammengeschmolzen werden, oder im Porzellantiegel, unter Cyankalium, mit dem dreifachen Gewicht Cadmium. Salpetersäure zieht alsdann mit dem unedlen Metall alles Silber aus. Hatte man Cadmium genommen, so kann sogleich die Reaktion mit Kaliumbichromat (7, b) angewendet werden, dagegen muß Blei aus der Lösung entfernt werden, wenn die Chromatreaktion Anwendung finden soll. Man kommt am schnellsten zum Ziel durch Abdampfen und Ausziehen mit kaltem Wasser, wobei ein großer Teil des Bleinitrats ungelöst bleibt. Den Rest fällt man durch Abdampfen mit Schwefelsäure. Dem Abdampfungsrückstand entzieht man das Silbersulfat mit heißem Wasser und prüft mit Kaliumbichromat. Legierungen, in welchen das Gold überwiegt, werden von Salpetersalzsäure angegriffen; Gold geht in Lösung, Silberchlorid bleibt als fest haftender Überzug ungelöst, zuweilen durch Silberchloroaurat gelb gefärbt. Man löst dasselbe in Ammoniak und läßt es durch Verdunsten des Lösungsmittels kristallisieren (7, a).

b. Legierungen von Gold mit Kupfer werden mit Salpetersäure behandelt. Bei niedrigem Gehalt an Gold wird das letztere zu einem braunen Pulver zerteilt. Ausgeplattete Körner braucht man meistens nur kurze Zeit der Wirkung von konzentrierter Säure auszusetzen;

man streift den dunklen Überzug mit dem Platindraht ab, wäscht das schwärzliche Pulver aus, löst es in Salpetersalzsäure und prüft mit Thallonitrat (26, b).

146. Silberlegierungen.

a. Legierungen von Silber mit Kupfer werden leicht von Salpetersäure aufgelöst. In den meisten Fällen kann die Lösung sogleich mit Kaliumbichromat auf Silber untersucht werden. Ist der Gehalt an Silber sehr niedrig, so kommt die Reaktion mit Natriumchlorid in Anwendung, oder das Silber wird auf metallischem Kupfer ausgefällt. Zu dem Ende wird die Lösung abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und in die Lösung ein Stückchen Kupfer gelegt. Nach Verlauf einer Stunde bringt man das Kupfer in Ammoniakflüssigkeit und streift das Silberpulver ab. Mit einiger Übung kann man auf kürzerem Wege zum Ziel gelangen, indem man die Nitrate bis zur Schwärzung erhitzt und mit warmem Wasser auszieht. Ist die Lösung noch stark gefärbt, so wird das Abdampfen und Erhitzen wiederholt. Fast immer wird mit dem Kupfernitrat ein wenig Silbernitrat zersetzt.

b. Legierungen von Silber mit Argentan werden in Salpetersäure gelöst, die Nitrate werden in neutrale Sulfate umgewandelt und diese mit metallischem Eisen behandelt. Das Eisen erhält einen Überzug von Silber und Kupfer; Zink und Nickel bleiben in Lösung (vgl. Argentan, 140).

c. Legierungen von Silber mit Aluminium werden ebenfalls mit Salpetersäure und danach mit Schwefelsäure behandelt. Ist der Gehalt an Silber ziemlich hoch, so setzt die Lösung der Sulfate bei dem Erkalten Krystalle von Silbersulfat ab (87, b). Das Aluminium wird alsdann in der Mutterlauge mit Caesiumchlorid nachgewiesen (42, a). Silberarme Legierungen werden von Salpetersäure kaum angegriffen; man löst in diesem Fall das Aluminium in Kalilauge und den schwammigen oder pulverigen Rückstand in Salpetersäure.

147. Platinlegierungen.

Platinlegierungen versucht man in Salpetersalzsäure zu lösen, und fällt aus der Lösung zunächst das Platin mittelst Ammoniumchlorid. Ernstlichen Schwierigkeiten begegnet man bei Legierungen von Platin mit 20 bis 30% Blei oder Silber. Sie werden von Salpetersäure gar

nicht, von Salpetersalzsäure oberflächlich angegriffen. Man muß, wie bei Gold-Silberlegierungen, mit Blei oder Cadmium zusammenschmelzen, um eine Legierung mit weniger als 50% Platin zu erhalten, welche durch Salpetersäure zersetzt wird. Gediegen Platin (Platinerz) soll in dem folgenden Abschnitt besprochen werden.

VI. Untersuchung einiger Verbindungen von seltenen Elementen.

148. Gediegen Platin (Platinerz).

Platinerz wird zunächst mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, um Eisen wegzuschaffen. Nach dem Auswaschen läßt man Salpetersalzsäure bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken.

a. Ist Gold zugegen, so färbt das Lösungsmittel sich nach kurzer Zeit hellgelb, anderenfalls nimmt es nach geraumer Zeit eine schwache bräunliche Färbung an. Man konzentriere die gelbe Lösung bis zum Eintrocknen, setze ein Tröpfchen Wasser und ein Körnchen Rubidiumchlorid zu, und wenn keine prismatischen Krystalle von Chloraurat entstehen sollten, ein Körnchen Thallionitrat (87, c).

b. Für Osmiridium würde die große Härte (= 7) ein gutes Kennzeichen abgeben, wenn dasselbe nicht durch kleine Körner von Spinell und Zirkon unsicher gemacht würde, die in vielen Proben von Platinerz vorkommen. Ausgelesene Körner probiert man auf Glas oder Feldspat in derselben Weise wie Körner von harten Mineralien (101). Weniger mühsam ist die Abscheidung durch Schmelzen mit Borax und dem vierfachen Gewicht Kupfer. Die Schmelzung kann mit einer Gebläseflamme auf Kohle ausgeführt werden. Das geschmolzene Metall läßt man in eine konische Vertiefung auf der Kohle laufen und hält es darin etwa zwei Minuten lang flüssig. Das Platin legiert sich mit dem Kupfer, das schwere Osmiridium sinkt unverändert in die Spitze des Kegels. Nach dem Erkalten untersucht man zunächst durch Befeilen der Kegelfläche und der Spitze. Beginnt die Feile zu kratzen, so taucht man die Spitze des Kegels in konzentrierte Salpetersäure. Nach kurzer Zeit werden die weißen glänzenden Körner von Osmiridium sich sehr schön auf einem matt schwarzen Grund von pulverigem Platin darstellen. Sie sind hart genug um auf Glas und sogar auf Porzellan und auf Spaltstücken von Feldspat tiefe Schrammen zu machen.

c. Behandelt man die Platin-Kupferlegierung oder eine Platin-Bleilegierung mit Salpetersäure, so wird mit dem unedlen Metall Palladium ausgezogen. Es kann, in derselben Weise wie Silber, auf Kupfer niedergeschlagen werden.

Der pulverige Rückstand wird mit Salpetersalzsäure behandelt, welche Platin, Iridium und Rhodium nebst etwas Kupfer oder Blei löst. Ist viel Iridium zugegen, so bleibt ein Teil desselben als kristallinisches Pulver zurück. Ammoniumchlorid fällt aus der Lösung rötliche Oktaëder, Mischkrystalle von Chloroplatinat und Chloroiridat. Rhodium bleibt mit dem unedlen Metall in Lösung.

149. Osmiumsäure. Aufschliessen von Platinerz.

a. Die Behandlung von Platinerz mit Salpetersalzsäure erfordert viel Zeit, selbst wenn durch Erwärmen nachgeholfen wird. Die Lösung kann enthalten: Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Gold, Eisen und Kupfer. Ruthenium bleibt ungelöst, ebenso Osmiridium. Ein Anteil Osmium wird als Osmiumsäure verflüchtigt. Will man dieselbe nachweisen, so muß die Behandlung mit Salpetersalzsäure in einer kleinen Retorte vorgenommen werden. Das Destillat wird durch eine zweite Destillation auf die Hälfte eingengt und das Übergehende in starker Kalilösung aufgefangen. Die alkalische Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Alkohol konzentriert, in Erwartung der Abscheidung violetter Krystalle. Kommen dieselben nicht zum Vorschein, so werden nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure und einiger Körnchen Kaliumchlorat zwei oder drei Tropfen abdestilliert und mit Kaliumhydroxyd übersättigt. Durch abermalige Konzentration mit Alkohol kann ausgemacht werden, ob Osmiumsäure verflüchtigt wurde (33, b). Die Angabe, daß eine Lösung von Kaliumosmit durch Erwärmen zersetzt wird, bedarf der Berichtigung für den Fall, daß Kaliumhydroxyd in Übermaß zugegen ist. Man kann in diesem Fall ohne Schaden bei Siedhitze konzentrieren. Die violetten Oktaëder von Kaliumosmit verschwinden nach einigen Stunden; sie können durch Zusatz von Kaliumhydroxyd und Alkohol wieder zum Vorschein gebracht werden.

b. Schmelzen mit gleichen Teilen Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat ist ein vortreffliches Mittel, um aus Platinerz und aus Osmiridium Osmium auszuziehen. Wenn die Probe vorher im Achatmörser zu feinem Pulver gerieben ist (eine ziemlich zeitraubende Arbeit), so sind 50 mg Platinerz für den Versuch ausreichend. Man bringt 0,2 gr

Kaliumhydroxyd und ebensoviel Kaliumchlorat in einem kleinen Porzellantiegel zum Schmelzen, setzt das gepulverte Erz zu und steigert die Hitze bis zu mäßigem Schäumen der Masse, die sich bei Anwesenheit von Osmium und Ruthenium alsbald gelb oder braun färbt. Nach dem Aufhören des Schäumens läßt man erkalten, löst in einigen Tropfen Wasser und übersättigt mit konzentrierter Salpetersäure. Macht sich ein starker Geruch nach Osmiumsäure bemerklich, so bedecke man den Tiegel mit einem Uhrglas, auf welchem man einen Tropfen konzentrierter Kalilauge ausgebreitet hat und erwärme gelinde. Die Kalilösung färbt sich durch Aufnahme von Osmiumsäure gelb; durch Erwärmen mit ein wenig Alkohol wird das Osmiat zu Osmat reduziert. Iridium löst sich nicht in der Kalischmelze; es wird in schwarzes Oxyd verwandelt, welches von keiner Säure gelöst wird.

c. Bei dunkler Rotglühhitze können alle Arten von Platinerz durch Chlor in lösliche Verbindungen umgesetzt werden (Wöhler's Methode). Dies Verfahren führt schnell zum Ziel und kann sehr kleinen Proben angepaßt werden. Grobkörniges Erz muß vorher ge-

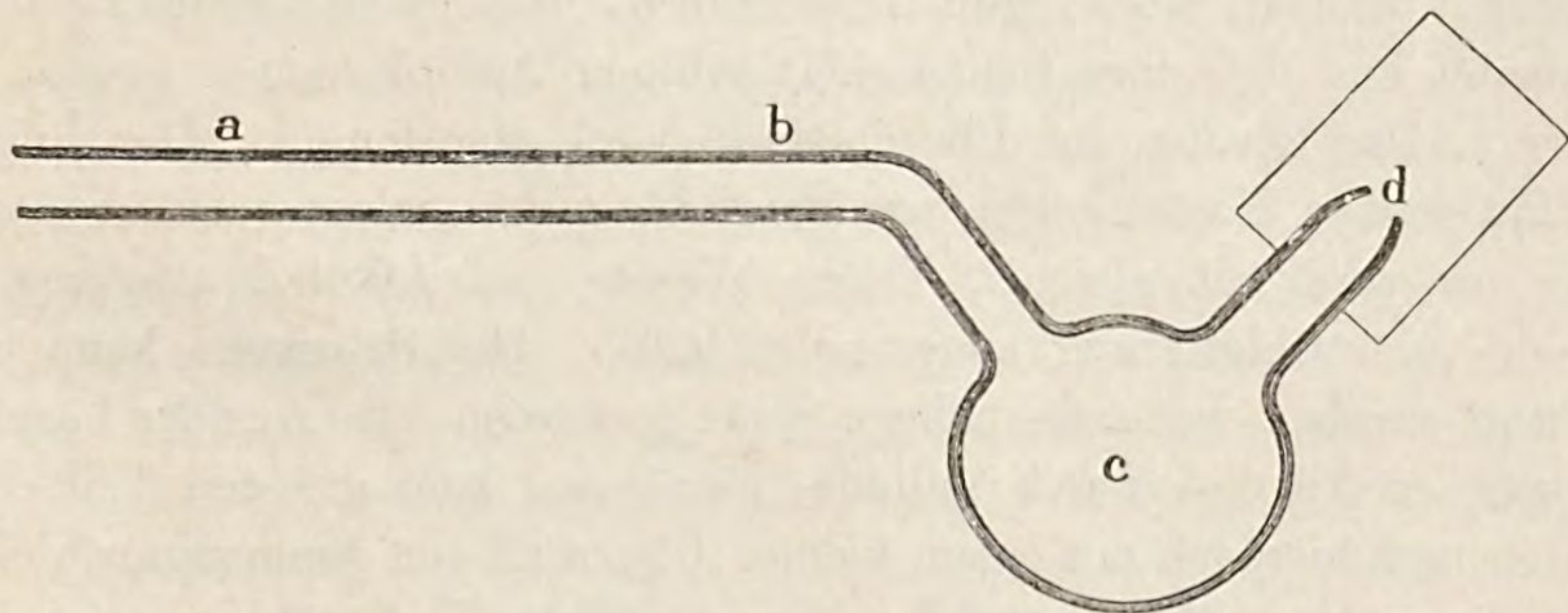


Fig. 89. Chlorierungsröhre. Wahre Grösse. Weite der Röhre 3—5 mm.

stampft und im Achatmörser zu Pulver zerrieben werden. Zwei bis zehn Centigramm des Pulvers werden mit dem vierfachen Gewicht von geglühtem Natriumchlorid gemischt. In die Kugel der Chlorierungsröhre bringt man 0,05 bis 0,2 gr Kaliumchlorat, breitet das Gemenge von Erz und Chlornatrium in dem horizontalen Teil der Röhre, zwischen a und b aus, so daß dieselbe halb gefüllt ist, und erhitzt diesen Teil der Röhre zum beginnenden Glühen. Man läßt nun durch die Öffnung d aus einer kleinen Pipette einen Tropfen konzentrierter Salzsäure einfließen und verschließt d mit einem auf

die Spitze geschobenen Kork. Man fährt mit Erhitzen fort, bis der Inhalt der Röhre eine kräftige rotbraune Farbe angenommen hat, die um so mehr in das Dunkelbraune geht, je mehr Iridium zugegen ist. Man wird dafür von zwei bis zu fünf Minuten brauchen. Wenn die grünliche Färbung zwischen b und c verblasst, so muß ein Tropfen Salzsäure zugefügt werden. Das Osmium verrät sich durch den Geruch der Osmiumsäure und durch ein rotes Sublimat von Osmiumchlorid bei a. Die Röhre wird schließlich bei b abgeschnitten und ihr Inhalt mit einigen Tropfen Wasser zum Absitzen in einen kleinen Porzellantiegel gespült. Bemerkt man einen starken Geruch nach Osmiumsäure, so erwärme man mit Salpetersäure und fange die Dämpfe von Osmiumsäure in Kalilauge auf (149, b). Bildet sich ein erheblicher Bodensatz, so wird derselbe getrocknet, mit Natriumchlorid verrieben und aufs neue der Chlorierung unterworfen.

150. Untersuchung der Lösung von Platinerz (Pt, Ir, Pd, Rh).

Die nachstehende Methode ist das Ergebnis einer großen Zahl von Versuchen. Sie kann nicht auf hochgradige Empfindlichkeit Anspruch machen, doch wird man finden, daß es sich schnell damit arbeitet und daß ihre Genauigkeit billigen Anforderungen genügt.

a. Die Lösung der Platinmetalle wird abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, wenn eine Lösung in Salpetersalzsäure vorlag; er wird mit gleichen Teilen Wasser und Alkohol ausgezogen, wenn man Chlorierung angewendet hatte. Die Salzmasse kann beseitigt werden, wenn sie nahezu weiß geworden ist. Aus der Lösung wird der Alkohol durch gelindes Erwärmen zum größten Teil entfernt und hiernach mit einem kleinen Übermaß von Ammoniumchlorid Platin und Iridium gefällt. Ein rötlicher Niederschlag weist auf Iridium. Nach dem Abdampfen wird das Gemenge von Chloroplatinat und Chloroiridat mit gleichen Teilen Wasser und Alkohol ausgewaschen.



Fig. 90. Pallado-
diammonium-
chlororhodat.
Vgr. 130.

b. Das Waschwasser wird nach Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersalzsäure konzentriert, bis sich Anfänge von Krystallbildung zeigen, und hierauf mit Ammoniak übersättigt. Sind Palladium und Rhodium in erheblicher Menge zugegen, so scheiden sich violette Stäbchen und Rauten (10 — 30 μ) von Palladodiammoniumchlororhodat aus. Die Krystallbildung wird durch gelindes Erwärmen befördert. Fällt

sie spärlich aus, so setze man einen Tropfen Salzsäure zu, erwärme gelinde und lasse bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach kurzer Zeit erscheinen große bräunliche Büschel und Kreuze (150 bis 300 μ) von Palladosammoniumchlorid (29, b), die an gerollte Hobelspäne erinnern; etwas später kommen zwischen denselben, und zumal am Rande des Tropfens, rosafarbene Rauten und Rechtecke (15—60 μ), von Ammonium-Rhodiumchlorid zum Vorschein, welches in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid schwer löslich ist.

c. Giebt auch die letztgenannte Reaktion ein ungenügendes Resultat, so erwärme man mit einem Übermaß von Salzsäure, bringe die trübe Flüssigkeit auf ein Stück Zink, erwärme gelinde, reibe den schwarzen Niederschlag mit einem in Salzsäure getauchten Glasstab ab und wasche ihn auf einem Objektträger aus. Der Anteil Iridium, welcher unter a sich der Fällung entzogen hat, wird

hier mit den anderen Metallen niedergeschlagen. Salpetersäure zieht aus dem Niederschlage Palladium aus (29, a); Salpetersalzsäure löst in der Wärme langsam das Iridium (30, a). Bleibt nach wiederholter Behandlung mit Salpetersalzsäure ein schwarzes Pulver zurück, so wird dasselbe mit Wasser und Kaliumbisulfat verrührt, auf einem Platindraht gesammelt und bei dunkler Rotglut geschmolzen. Bei Anwesenheit von Rhodium ist die Schmelze in der Hitze rot, nach dem Erkalten gelb. Sie wird in Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit und Caesiumchlorid geprüft (31, a).

d. Platin kann von Iridium (Fällung a) durch Kochen mit Wasser und Oxalsäure getrennt werden. Man setzt das Kochen, mit jeweiliger Unterbrechung und Besichtigung der Krystalle fort, bis die letzt gebildeten Krystalle die hellgelbe Farbe von reinem Ammoniumchloroplatinat zeigen. Die Mutterlauge enthält Platintetrachlorid und Iridiumtrichlorid. Sie wird mit Salpetersalzsäure aufgekocht und abgedampft. Der Rückstand wird in einem Tropfen Wasser gelöst und die Lösung wiederholt mit sehr kleinen Mengen von Ammoniumchlorid versetzt. Dabei krystallisiert zuerst das Am-



Fig. 91. Palladosammoniumchlorid.
und Ammonium-Rhodiumchlorid.
Vgr. 130.

moniumchloroplatinat, später bilden sich rötliche Krystalle, welche viel Chloroiridat enthalten.

151. Tantal und Niob führende Mineralien.

Niobit, Yttrotantalit und verwandte Mineralien können durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen werden.

a. Vom theoretischen Gesichtspunkt scheint eine andere Methode angezeigt, die Schmelzung mit Fluoriden, weil man hierbei Aussicht hat, auf kürzestem Wege zu charakteristischen Verbindungen von Silicium, Titan, Tantal und Zirkonium zu gelangen. Bei der Ausführung begegnet man jedoch ernstlichen Schwierigkeiten, die ihre Ursache in abweichender Beschaffenheit der auf trockenem Wege gebildeten Fluorsalze haben. Dampft man die geschmolzene Masse mit Schwefelsäure ab, so wird Siliciumfluorid ausgetrieben, und man hat einen Rückstand, welcher im wesentlichen mit einer Kaliumbisulfatschmelze übereinkommt. Wenige Mineralien werden diesem Aufschmelzungsverfahren Widerstand zu leisten vermögen.

b. Schmelzung mit Kaliumbisulfat ist allgemein in Gebrauch. Man schmelzt bei beginnender Rotglut, bis alles zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit gelöst ist. Ergeben sich Schwierigkeiten, so kann die Ursache in Verflüchtigung von Schwefelsäure durch Anwendung zu hoher Temperatur oder in Mangel an Kaliumbisulfat liegen. Man lasse abkühlen, setze Schwefelsäure und Kaliumbisulfat zu und erhitze aufs neue, zu Anfang mit Vorsicht, um Stoßen und Spritzen zu vermeiden. Die geschmolzene Masse wird auf eine reine Eisen- oder Schieferplatte ausgegossen. Wasser zieht Eisen, Mangan, Aluminium, Magnesium und Calcium aus; die Säuren von Tantal und Niob bleiben in ziemlich reinem Zustand zurück. Dieser Vorzug der Methode kann jedoch durch mehrere Übelstände überwogen werden. Titansäure geht mit den Metallen in Lösung. Dies kann unter Umständen erwünscht sein, handelt es sich aber darum, kleine Mengen von Titan aufzufinden, so wird es zeitraubend, und wenn Zirkonium zugegen ist, in hohem Maße störend, weil unter diesen Umständen ein Teil des Titans sich an die unlösliche Zirkoniumverbindung hängt. Wolframsäure bleibt mit den Säuren von Tantal und Niob zurück, dasselbe gilt für Zirkonium, welches ein unlösliches Sulfat bildet. Sind die Ceritmetalle zugegen, so gehen ihre Sulfate

Verbindungen mit Kaliumsulfat ein, welche ebenfalls nahezu unlöslich sind.

Sehr vorteilhaft ist die Schmelzung mit Kaliumbisulfat, wenn es gilt, in Samarskit und verwandten Mineralien Uran von den Säuren des Niobits zu trennen. Die Lösung wird mit Übermaß von Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat gelinde erwärmt. Die ammoniakalische Lösung wird mit Thallonitrat auf Uran geprüft (59, b), oder abgedampft. Im letzteren Fall löst man den Abdampfungsrückstand in Essigsäure und wendet die Reaktion mit Natriumacetat an (59, a).

c. Durch Glühen mit Natriumkarbonat kann Wolfram in lösliches Natriumwolframat übergeführt werden, während Titan, Tantal und Niob unlösliche Natriumverbindungen liefern. Man nehme nicht mehr Natriumkarbonat als nötig ist, eine gesinterte Masse zu geben, da ein Übermaß bei der Endreaktion störend ist, und erhitze eine halbe Minute lang zu heller Rotglut. Nach einigen Versuchen wird man reine konzentrierte Lösungen von Wolframat erhalten, die mit Thallonitrat und ein wenig Kaliumhydroxyd vorzügliche Reaktion geben. Die Fällung als Phosphowolframat ist nicht zu empfehlen.

d. Zum Zweck vollständiger Untersuchung schmelze man mit Kaliumhydroxyd. Hatte man Wolframsäure und Kieselsäure mit Natriumkarbonat ausgezogen, so sind zwei Schmelzungen mit Kaliumhydroxyd nötig. Der erste Zusatz zersetzt die Natriumverbindungen, und durch Behandlung mit Wasser wird Natriumhydroxyd und ein wenig Niobat ausgezogen. Im allgemeinen wird man ein besseres Resultat erhalten, wenn man zweimal mit so viel Kaliumhydroxyd glüht, daß die Masse sintert, als durch vollständige Schmelzung mit einer grösseren Menge von Alkali, wodurch die Fällung der Niobitsäuren erschwert und verzögert wird. Der erste Auszug pflegt durch Manganat dunkelgrün gefärbt zu sein. Um alles Mangan in denselben zu bringen, kann man bei der ersten Schmelzung ein wenig Salpeter zusetzen. Das Manganat wird durch Erwärmen mit einem Tropfen Alkohol zersetzt und die Lösung durch Filtrieren oder durch Abdampfen und Wiederauflösen geklärt.

Nach dem zweiten Glühen und Ausziehen bleibt meistens ein Rückstand, welcher zweimal mit Wasser ausgekocht werden muß, um alle Kaliumverbindungen in Lösung zu bringen, vor allem das

Kaliumtantalat, welches ungleich weniger löslich ist als das Niobat. Tantalsäure und Niobsäure werden als Natriumverbindungen (46, a; 47, b) gefällt, welche in konzentrierter Natronlauge fast unlöslich sind. Natriumchlorid fällt langsam und kann leicht den Probetropfen mit würfligen Krystallen von NaCl und KCl erfüllen; Natriumacetat entspricht dem Zweck besser. Am zweckmässigsten ist es, zunächst einen starken Zusatz von Natriumhydroxyd zu machen, und die Wirkung nach Bedarf durch Natriumacetat zu verstärken. Im übrigen vergleiche man die Angaben unter 46 und 47. Verlangt man eine Trennung von Tantal und Niob, so dampfe man ab, wasche die Natriumverbindungen möglichst schnell mit kaltem Wasser aus, zersetze sie mit Salzsäure, wasche nochmals aus und bringe die Niobitsäuren auf einen gefirniften Objektträger, behufs Auflösung in Fluorwasserstoffsäure und Fällung von Kaliumfluotantalat (47, a).

152. Untersuchung von Mineralien, welche Thorium, Titan, Zirkonium und Yttrium enthalten.

Der Rückstand von dem Ausziehen der Kalischmelze von Tantal und Niob führenden Mineralien kann Thorium, Titan, Zirkonium, die Metalle des Gadolinit und des Cerits und eine beträchtliche Menge von Eisen enthalten. Erste Methode, Behandlung mit Ammoniak. — Thorium, Zirkonium und Yttrium können mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat ausgezogen werden, vorausgesetzt, daß Aluminium und Titan nicht zugegen sind.

a. Der nach dem Ausziehen der Niobitsäuren verbliebene Rückstand wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand von Chloriden bei gewöhnlicher Temperatur mit der ammoniakalischen Mischung behandelt. Ein Teil der ammoniakalischen Lösung wird mit Thallonitrat auf Thorium untersucht; die gröfsere Hälfte wird abgedampft und der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst.

b. Diese Lösung wird mit Kaliumbioxalat gefällt. Die Oxalate von Thorium und Yttrium fallen sogleich als schweres weifses Pulver nieder; später krystallisiert Kalium-Zirkoniumoxalat (37, a) am Rande des Tropfens. Es kann aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden. Gewöhnlich erfolgt auch Krystallisation des überschüssigen Reagens, man hat alsdann die klaren farblosen Pyramiden der Zir-

koniumverbindung zwischen den größeren prismatischen Krystallen von Kaliumbioxalat zu suchen.

c. Die unlöslichen Oxalate werden mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat erwärmt. Dabei löst sich Yttriumoxalat (18, b) und bildet kleine pyramidale Krystalle, welche mit Krystallen von Calciumoxalat Ähnlichkeit haben. Der Rückstand von a wird in Salzsäure gelöst. Aus der neutralen Lösung werden mit Natriumsulfat unlösliche Doppelsulfate von Natrium und den Ceritmetallen abgeschieden.

Zweite Methode. Trennung in sauren Lösungen. Die Anwesenheit von Titan ist nicht störend.

d. Auflösen und Abdampfen wie unter a. Aus der neutralen Lösung werden die Ceritmetalle durch Natriumsulfat abgeschieden (15, a). Die Mutterlauge wird mit einem Körnchen Natriumsulfat erwärmt, um festzustellen, ob die Fällung der Ceritmetalle vollständig gewesen ist. Fällt ein weißes Pulver nieder, so muß unter starker Vergrößerung ermittelt werden, ob dasselbe die Linsenform des Natrium-Cerosulfats zeigt (15, a), wo nicht, so untersucht man es mit Kaliumferrocyanid auf Titandioxyd.

e. Durch Kochen der Mutterlauge wird Titan als Dioxyd gefällt. Man lasse absitzen, wasche behutsam mit verdünnter Salzsäure aus und prüfe mit einem Körnchen Kaliumferrocyanid. Reine Titansäure wird lebhaft gelbbraun gefärbt; ist sie mit Eisen verunreinigt, so wird sie schmutzig grün. Zirkoniumdioxyd und Zirkoniumsulfat werden durch dies Reagens nicht gefärbt. Ist der Niederschlag so leicht, daß er das Auswaschen nicht verträgt, so muß er durch Erwärmen mit einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden. Man setzt das Erwärmen fort, bis nur eine Spur von Schwefelsäure übrig ist, setzt nach teilweiser Abkühlung einen großen Tropfen Wasser darauf und erwärmt sogleich zum Sieden. Man wird alsdann finden, daß die Titansäure zum größten Teil am Glase haftet.

f. Um Zirkonium in einem Niederschlag von Titansäure zu entdecken, kann die Reaktion mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Ammoniumfluorid (37, c) angewendet werden. Gewöhnlich bleibt so viel Zirkonium in Lösung, daß es ohne Mühe als Kalium-Zirkoniumoxalat nachgewiesen werden kann. Thorium und Yttrium werden mittelst Oxalsäure niedergeschlagen, Zirkonium wird durch ein Übermaß des Fällungsmittels in Lösung gehalten. Man fällt es aus der abgezogenen Flüssigkeit durch Zusatz von Kaliumoxalat.

g. Die gemengten Oxalate von Thorium und Yttrium werden geglüht, die zurückbleibenden Oxyde behandelt man mit Salzsäure und erhält so eine Lösung, aus welcher durch Oxalsäure Yttriumoxalat gefällt und mittelst Ammoniumkarbonat zur Krystallisation gebracht wird (18, b). Schließlich wird das Thoriumdioxyd behufs weiterer Prüfung (38, b) durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in lösliches Sulfat übergeführt.

153. Titanate und Zirkoniate. Vanadin.

a. Zirkon, Malakon und Cyrtolith werden durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd in heller Rotglut aufgeschlossen. Wasser löst aus der geschmolzenen Masse Natriumsilikat; das zurückbleibende Natriumzirkoniat wird leicht von Salzsäure aufgenommen. Mineralien, welche Zirkonium und Titan enthalten (Polymignit, Oerstedtit) werden ebenso behandelt. Wolfram löst sich mit dem Silicium. Uran (im Euxenit) findet sich in der Lösung, aus welcher durch Kochen Titansäure abgeschieden ist (vgl. Samarskit, 151, b).

b. Sind Titan und Zirkonium von Silicium und Zinn begleitet, so schmelze man mit Natriumhydroxyd und entziehe der Schmelze durch Wasser das Natriumsilikat zugleich mit dem größten Teil des Stannats. Ein Tropfen der Lösung dient zur Untersuchung auf Zinn (35, a), die übrige Lösung wird nach Übersättigung mit Salzsäure auf einem gefirnißten Objektträger mit Ammoniumfluorid versetzt, wodurch Silicium als Natriumfluosilikat zur Abscheidung gelangt, begleitet von ein wenig Natriumfluostannat. Da beide Verbindungen als hexagonale Täfelchen krystallisieren, kann Unsicherheit in Betreff der Anwesenheit von Silicium entstehen. Man kann sich Gewißheit verschaffen durch Aufkochen des ausgewaschenen Niederschlages mit einer Lösung von Bariumacetat auf einem gewöhnlichen Objektträger. Die Natriumverbindungen werden schnell zersetzt, es entsteht krümeliges und beinahe undurchsichtiges Bariumfluostannat und klare farblose Nadeln von Bariumfluosilikat, welche an Gipskrystalle erinnern (19, b).

Inzwischen hat man den Rückstand, in welchem Titan und Zirkonium zu suchen sind, ausgewaschen. Die Untersuchung kann zwei Wege einschlagen. Der Rückstand löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid. Man prüft mit Rubidiumchlorid und erhält dünne Blättchen

von Fluotitanat (36, b), bevor die dickeren oktaëdrischen Krystalle des Fluo-zirkoniats erscheinen (37, b). Um nicht durch Abscheidung von Ammoniumfluoferrat und Fluoaluminat getäuscht zu werden, prüft man einen Tropfen der Lösung in Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniumacetat und einem Übermaß von Ammoniumfluorid.

Täuschung durch Aluminium und Eisen kommt nicht in Frage, wenn die Trennung mit Umgehung der Fluoride ausgeführt wird. Man löst den Rückstand in Salzsäure, setzt ein wenig Schwefelsäure zu, dampft ab und kocht mit einem großen Tropfen Wasser. Hierdurch wird Titandioxyd gefällt, meistens am Glase haftend. Es wird mit Salzsäure ausgewaschen, schliesslich mit einem Tropfen Wasser und mit einem Körnchen Kaliumferrocyanid geprüft. Die stärkste Färbung (braun, bei Anwesenheit von Eisen schmutzig grün) pflegt am Rande des abgedampften Tropfens aufzutreten, doch werden auch die dünnsten Häutchen von Titandioxyd noch merklich gefärbt. Trübung der abgezogenen Lösung durch ein wenig Titandioxyd ist ohne Bedeutung für die Prüfung derselben auf Zirkonium mittelst Kaliumbioxalat (37, a). Man konzentriere vor dem Zusetzen des Reagens. — Dies Verfahren steht dem erst beschriebenen an Eleganz nach, dagegen führt es in kürzerer Zeit und mit mehr Sicherheit zum Ziel.

c. Ilmenit und andere titanhaltige Eisenerze werden mit Natriumkarbonat und ein wenig Natriumnitrat in heller Rotglut aufgeschlossen. Man nehme nicht mehr Alkali als nötig ist, die Masse zum Sintern zu bringen. Wasser zieht den Überschuss von Natriumkarbonat aus und überdies Wolframat, Stannat, Chromat und Vanadat. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid wird amorphes Zinndioxyd abgeschieden, ein reichlicher Zusatz bewirkt Krystallisation von Ammoniummetavanadat (45, a). Die Mutterlauge wird mit Salpetersäure angesäuert und heiss mit ein wenig Bleiacetat versetzt. Ein gelber Niederschlag weist auf Chrom; er wird mit heissem Wasser ausgewaschen und mit einem Körnchen Kaliumhydroxyd geprüft (s. Ferrochrom, 121, b), und weiter mit einem etwas größeren Zusatz von Alkali und einem Körnchen Thallonitrat auf Wolfram untersucht (58, c). — Der eisenreiche Rückstand von dem Wasserauszuge wird mit einem kleinen Tropfen Fluorwasserstoffsäure befeuchtet und hierauf mit einem Tropfen Wasser erwärmt. Unter diesen Umständen geht sehr wenig Eisen in Lösung, während in derselben ein grosser Teil des Titans als Natriumfluotitanat ent-

halten ist. Man bringt sie auf einen gewöhnlichen Objektträger, und läßt durch Zusatz von Salpeter Kaliumfluotitanat (36, a) auskrystallisieren. Ist sehr wenig Titan zugegen, so wird verhältnismäßig mehr Eisen in die Lösung gelangen. In diesem Fall muß statt des Salpeters Rubidiumchlorid als Fällungsmittel gewählt werden.

154. Zinn und Wolfram.

Zinn kann von den Säuren des Niobits in derselben Weise getrennt werden, wie Wolfram (151, c). Der Wasserauszug enthält Wolframat, Stannat und ein wenig Niobat. Ein Teil des Zinns bleibt ungelöst. Durch Anwendung von Natriumhydroxyd hätte man denselben löslich machen können, aber dann würde zugleich viel Niobat in Lösung gegangen sein. Es ist vorzuziehen, diesen Anteil von Zinn mit den Säuren des Niobits durch Glühen mit Kaliumhydroxyd löslich zu machen, da das Zinn nicht mit den Natriumverbindungen der Niobitsäuren gefällt wird. Durch Kochen der alkalischen Mutterlauge mit Ammoniumchlorid wird Zinndioxyd mit ein wenig Niobsäure abgeschieden. — Bei der Trennung von Zinn und Wolfram hat man zwei Fälle ins Auge zu fassen:

a. Wolfram ist vorherrschend. Man schmelzt mit Kaliumhydroxyd und prüft die alkalische Lösung mit Thallonitrat (58, c). Um das Zinn aufzufinden dampft man mit Salzsäure ab, zieht mit verdünnter Salzsäure das Stannichlorid aus, dampft bis zum Eintrocknen ab und wäscht mit Ammoniak aus. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Caesiumchlorid auf Zinn untersucht (35, a). Da Zinndioxyd in dem Rückstand von Wolframsäure versteckt sein kann, so wird derselbe in Ammoniak gelöst und ein zurückbleibender Überzug oder unlösliche Flocken wie oben angegeben auf Zinn untersucht.

b. Zinn ist vorherrschend. Man prüft auf Zinn in salzsaurer Lösung (35, a). Metallisches Zinn wird zweimal mit Salpetersäure abgedampft; Zinnerz wird in heller Rotglut mit Natriumkarbonat aufgeschlossen. Die gesinterte Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salpetersäure abgedampft, um das Zinnoxid unlöslich zu machen. Man wäscht gründlich aus, da Spuren von Chloriden Störung veranlassen könnten, zieht mit einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd die Wolframsäure aus, konzentriert und prüft mit Thallonitrat (58, c).

c. Spuren von Wolfram und Molybdän im Zinn können durch das folgende Verfahren sichtbar gemacht werden. Man löse in Salpetersalzsäure, fälle den größten Teil des Zinns durch Kochen mit Salpetersäure als unlösliches Dioxyd, verdampfe die Lösung und verfähre mit dem Rückstand von Zinndioxyd und Wolframsäure wie mit dem Abdampfungsrückstand unter b.

155. Die Ceritmetalle, begleitet von Eisen, Aluminium und bivalenten Metallen.

a. Die Fällung mit Oxalsäure (15, c) erfüllt ihren Zweck, wenn Aluminium, Eisen und Chrom neben den Ceritmetallen in Lösung sind. Enthält die Lösung bivalente Metalle, so kann die Anwendung von Oxalsäure Anlaß zu Täuschungen geben, indem Doppeloxalate entstehen können, und zwar unter Umständen in solchem Umfang, daß beide Metalle sich der Wahrnehmung entziehen (Ceritmetalle mit Magnesium oder Cadmium). Um die Zusammensetzung solcher trügerischen Doppeloxalate zu ermitteln, verwandele man dieselben durch gelindes Glühen in Oxyde, und dampfe mit Ameisensäure ab. Den Abdampfungsrückstand behandelt man mit kaltem Wasser, welches von den Formiaten der Ceritmetalle wenig aufnimmt (Löslichkeit 1:300 bis 1:500).

b. In Lösungen, welche Beryllium, Magnesium, Mangan, Cadmium und Kupfer enthalten, giebt die Fällung der Ceritmetalle mit Natriumsulfat (15, a) ein befriedigendes Resultat. Anders ist es bestellt, wenn Zink, Calcium, Barium, Strontium oder Blei zugegen sind. Ist Zink in erheblicher Menge anwesend, so erhält man mit Natriumsulfat nicht die wohlbekannten linsenförmigen Kryställchen (15, a), welche für die Doppelsulfate der Ceritmetalle charakteristisch sind, sondern feine Nadeln, welche man für Gipskrystalle halten könnte. Ammoniak bringt nur wenig Zink in Lösung; um vollständige Zersetzung zu erzielen, muß man Natriumhydroxyd anwenden (131). Barium und Blei können aus Doppelsulfaten mit Ceritmetallen als Chromate abgeschieden und erkannt werden (19, c; 22, c).

c. Schwieriger ist die Abscheidung und Erkennung von Calcium und Strontium. Ihre Sulfate bilden mit den Sulfaten der Ceritmetalle Doppelsalze, deren krystallinische Körner unter dem Mikroskop nicht von Bariumsulfat zu unterscheiden sind. Sie müssen durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser in

Karbonate verwandelt werden, oder in Oxyde, durch Erwärmen mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, Auswaschen und Glühen der unlöslichen Oxalate. Strontiumsulfat wird bei dem letztbeschriebenen Verfahren nicht zersetzt.

Die Karbonate oder Oxyde unterwirft man der unter a beschriebenen Behandlung mit Ameisensäure, und fällt Calcium und Strontium als Tartrate (21, b; 20, c). Hat man mit kleinen Mengen zu thun, so setze man das Fällungsmittel in kleinen Anteilen zu. Das erste Körnchen Seignettesalz fällt den Rest der Ceritmetalle als schweres weißes Pulver. Gelindes Erwärmen hilft die Tartrate von Calcium und Strontium einstweilen in Lösung halten. Schliesslich erhält man gut ausgebildete Krystalle von Calcium- und Strontiumtartrat, welche für weitere Prüfung mit Schwefelsäure (21, a; 83) verwendbar sind.

156. Chrom und Aluminium.

Aus einigen Silikaten erhält man, nach dem Aufschliessen mit Alkali, Lösungen, welche wenig Chromat neben grossen Mengen von Silikat und Aluminat enthalten. Solche Lösungen werden mit Salpetersäure übersättigt und heiss mit Bleiacetat gefällt (44, b). Andererseits erhält man zuweilen bei der Untersuchung von Chromeisenstein Lösungen, welche eine kleine Menge von Aluminat enthalten. Sie werden ebenfalls nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erhitzt und mit Bleiacetat versetzt, bis alles Chrom als Bleichromat abgeschieden ist. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird der Überschuss von Blei durch Schwefelsäure niedergeschlagen, hiernach wird dieselbe abgedampft und der Rückstand bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure erhitzt. Die sehr verdünnte Lösung, welche man durch Ausziehen mit Wasser erhält, wird in kleinen Tropfen auf demselben Fleck verdampft, und ein etwaiger Rückstand in einem möglichst kleinen Tropfen mit Caesiumchlorid geprüft (42, a).

157. Aluminium und Beryllium.

a. Beryll und Chrysoberyll werden durch Erwärmen mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zersetzt. Um das Silicium im Beryll nachzuweisen legt man als Deckel einen zweiten Platinlöffel auf, den man an der Unterseite befeuchtet hat und durch einen Tropfen Wasser gekühlt hält. Phenakit (Be_2SiO_4) wird ebenso behandelt. Nach Beendigung des Aufschliessens muss durch stärkeres Erhitzen das Ammoniumsulfat und die freie Schwefelsäure verflüchtigt werden. Der

Rückstand kann alsdann in Wasser gelöst und mit Caesiumchlorid auf Aluminium untersucht werden (42, a). Nachdem der größte Teil des Aluminiums sich als Caesiumalaun abgeschieden hat, folgt die Prüfung auf Beryllium mittelst Kaliumoxalat (9). Neutrale Beschaffenheit der Lösung, Abwesenheit von Ammoniumsalzen und ein kleines Übermaß von Kaliumoxalat sind wesentliche Bedingungen zum Gelingen der Reaktion. Ihre Empfindlichkeit kann durch ein wenig Magnesiumacetat oder Zinkacetat gesteigert werden.

b. Für den Nachweis kleiner Mengen von Beryllium kann eine Reaktion, welche Streng für kleine Mengen von Natrium (2, b) empfohlen hat, mit einigen Abänderungen in Anwendung gebracht werden. Man löst die gemengten Hydroxyde in Kalilauge und überzeugt sich durch Prüfung mit einer Spur Ammoniumsulfhydrat von der Abwesenheit des Zinks. Hiernach setzt man so viel Ammoniumacetat zu, daß ein leichter Niederschlag entsteht und erhitzt zum Sieden, um alles Beryllium mit einem Teil des Aluminiums als Hydroxyd zu fällen. Der Niederschlag wird nach dem Abziehen der Flüssigkeit getrocknet und ausgewaschen, in Essigsäure gelöst, die Lösung möglichst konzentriert und mit Uranylacetat und einer Spur Natriumacetat geprüft. Die Krystalle des Tripelacetats von Uranyl, Beryllium und Natrium sind viel größer als die schwefelgelben Tetraëder des Doppelacetats von Uranyl und Natrium. Überdies sind sie sehr blaß gefärbt; Krystalle von $100\ \mu$ sind noch beinahe farblos. Man hüte sich vor einem Übermaß von Natriumacetat. Schließlich werden die Krystalle durch Erwärmen mit Wasser und Ammoniumchlorid gelöst, um in der Lösung mit Ammoniak und Natriumphosphat die Abwesenheit von Magnesium festzustellen.

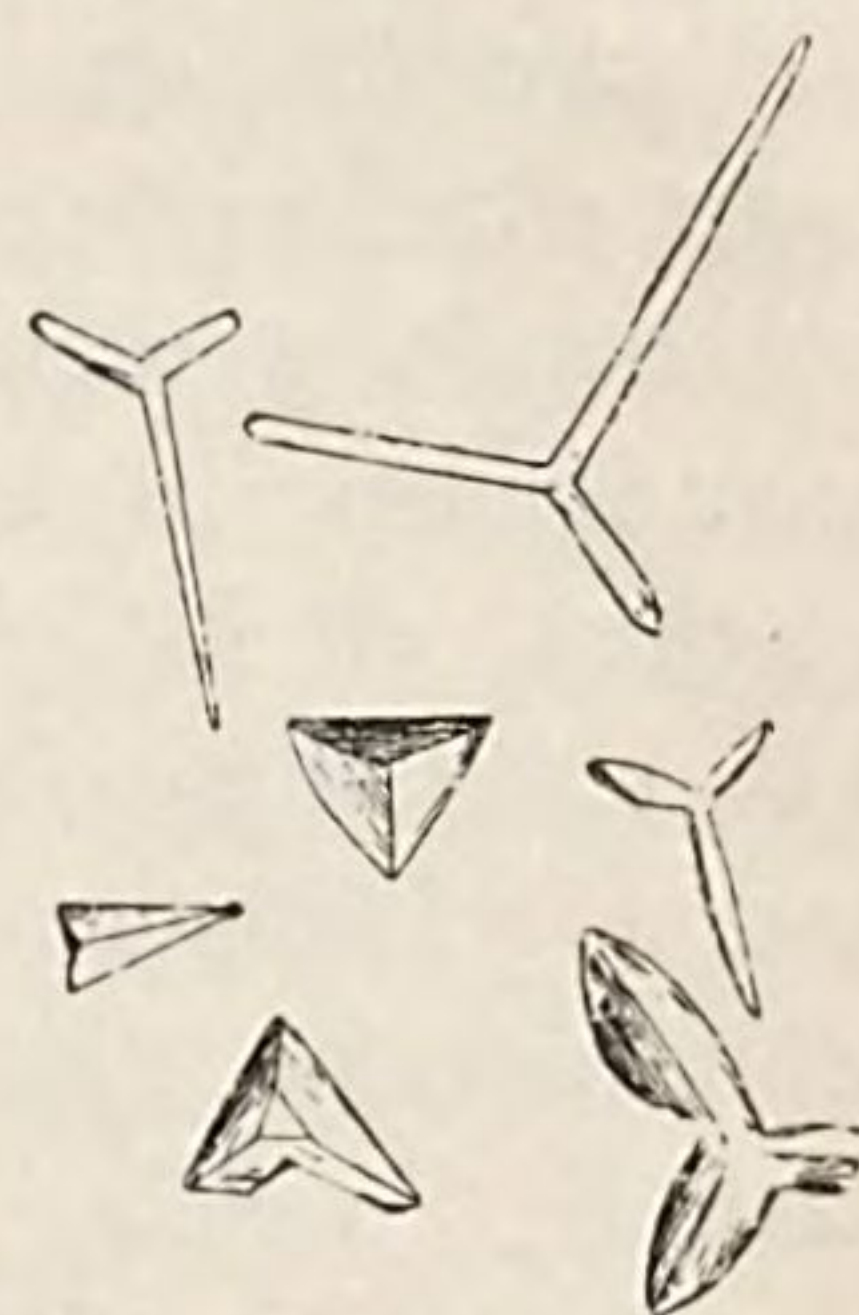


Fig. 92. Natrium-Beryllium-Uranylacetat.
Vgr. 90.

158. Beryllium und Magnesium.

a. Die Scheidung von Beryllium und Magnesium hat einige Schwierigkeit. Sie kann mittelst Kaliumhydroxyd ausgeführt werden, falls keine Ammoniumsalze in Lösung sind. Durch Abdampfen kann man machen, daß das Magnesiumhydroxyd am Glase haftet, doch muß man bei dem Auswaschen immerhin behutsam zu Werke gehen.

Das alkalische Waschwasser wird mit Ammoniumkarbonat abgedampft. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Wasser hat man nahezu reines Berylliumkarbonat. Ist zu erwarten, daß die Menge desselben sehr klein ausfallen werde, so kann man zweckmäßigerweise der alkalischen Lösung ein wenig Aluminiumacetat zusetzen. Das größere Volumen des Niederschlages erleichtert die Arbeit, und auf die Endreaktion hat die kleine Menge von Aluminium keinen merklichen Einfluß.

b. Ein zweites Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Auflösungen von Ammoniumsalzen. Nach einem reichlichen Zusatz von Ammoniumchlorid wird das Beryllium mit Ammoniak als Hydroxyd niedergeschlagen. Man kann sogleich einen großen Teil der Lösung von dem gelatinösen Niederschlage abziehen. Den letzteren löst man in Salzsäure, reinigt ihn durch eine zweite Fällung, trocknet, wäscht aus, löst in Essigsäure und prüft mit Kaliumoxalat auf Beryllium (9). Die ammoniakalische Flüssigkeit kann ohne weitere Vorbereitung mit Natriumphosphat auf Magnesium untersucht werden (8, a). Diese Prüfung ist auch auf den Tropfen anzuwenden, in welchem Beryllium nachgewiesen wurde, um auszumachen, ob die Scheidung nach Wunsch ausgefallen ist. Übrigens hat eine kleine Verunreinigung des Probetropfens mit Magnesium keinen schädlichen Einfluß auf den Nachweis des Berylliums mittelst Kaliumoxalat. Kalium-Magnesiumoxalat ist eine leicht lösliche Verbindung, welche schwierig zur Krystallisation zu bringen ist; in Gegenwart von Beryllium ändert sich ihr Verhalten, eine merkliche Quantität der Magnesiumverbindung wird von den Krystallen des Kalium-Berylliumoxalats aufgenommen.

159. Beryllium, Eisen und Mangan. Beryllium und Zink.

Diese Zusammenstellungen kommen im Helvin und Danalith vor. Beide Mineralien werden leicht durch Salzsäure zersetzt. Der Abdampfungsrückstand wird in einem Tropfen Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gelinde erwärmt. Durch Zufügen von Ammoniumkarbonat erhält man eine Lösung von Beryllium und Zink, welche geklärt und abgedampft wird. Der Rückstand wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Kaliumoxalat auf Beryllium untersucht. Das gleichzeitig entstehende Kalium-Zinkoxalat zeigt ein ähnliches Verhalten wie Kalium-Magnesium-

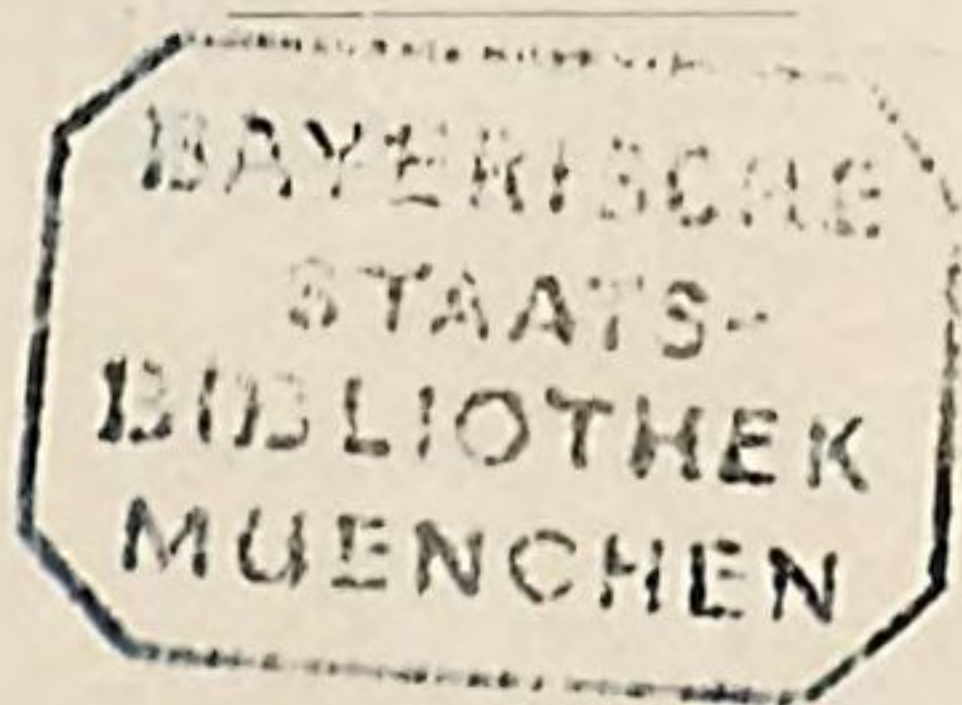
oxalat (158, b). Hin und wieder erscheinen blasse hexagonale Blättchen am Rande des Tropfens; eine merkliche Quantität wird von den Krystallen des Kalium-Berylliumoxalats aufgenommen. — Um das Zink nachzuweisen zu können, muß man zunächst die Oxalsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure zerstören, hierauf fügt man ein Tröpfchen Wasser und ein wenig Ammonium-Mercurisulfocyanat zu (13, c). Eine Spur Kupfer leistet gute Dienste zum Färben des Zink-Mercurisulfocyanats.

160. Beryllium, Aluminium, Yttrium, Eisen und Calcium.

a. Sämtliche genannten Metalle kommen in Gadolinit vor. Das Mineral wird durch konzentrierte Salzsäure zersetzt und der Abdampfungsrückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt Kieselsäure ungelöst. Aus der Lösung fällt man durch Ammoniak die Hydroxyde von Beryllium, Aluminium, Eisen, Yttrium und eine Spur Calcium, als Karbonat. Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Calcium durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat gefällt. Nach flüchtigem Auswaschen prüft man mit Schwefelsäure (21, a).

b. Wollte man Ammoniumoxalat an Stelle von Ammoniak anwenden, so würde man Gefahr laufen, Beryllium zu übersehen, während nachträgliche Umwandlung der Hydroxyde in Oxalate, durch Behandlung mit Oxalsäure, sehr gute Dienste leistet. Yttrium (und Calcium) wird als unlösliches Oxalat abgeschieden, die Oxalate von Beryllium, Aluminium und Eisen bleiben gelöst. Das unlösliche Oxalat wird nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure erwärmt, der Abdampfungsrückstand wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat behandelt, wobei ein wenig Calciumkarbonat zurückbleibt. In der ammoniakalischen Lösung wird das Yttrium mit Hilfe von Oxalsäure nachgewiesen (18, b).

c. Die löslichen Oxalate werden durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt. Man setzt einen Tropfen Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd zu, dampft ab, und zieht mit kaltem Wasser aus. Eisen bleibt als Hydroxyd zurück. Die alkalische Lösung wird mit Ammoniumchlorid abgedampft, der Rückstand wird ausgewaschen und auf Aluminium und Beryllium untersucht (157, a).



Register.

- Abdampfungsprobe 136.
Ägyrin 175.
Ätzung, von Gesteinen 162, 167; von Metallen 179.
Alkalimetalle, Trennung derselben 149; Trennung von Magnesium 147.
Aluminium 97; in Gesteinen 166, 172; in Eisen 187; in Bronze und Messing 193.
Ammoniak in Wasser 155.
Ammonium 114.
Amphibol 168, 175.
Analcim 174.
Andalusit 176.
Anorthit 173.
Antimon 108; in Kupferlegierungen 189; in Legierungen von Blei und Zinn 197.
Apparat 11.
Arfvedsonit 175.
Argentan 196.
Arsen 110; in Kupferlegierungen 189; in Legierungen von Blei und Zinn 198.
Arsensäure 110; Abscheidung 148.
Arsensesquioxid 110; in Sublimaten 140.
Augit 168.
Barium 61; Bariumgruppe, Trennung der Sulfate 152.
Basalt 174.
Beryll 218.
Beryllium 44; Trennung von Aluminium 218; von Magnesium 147, 220; von Zinn 220; von Yttrium 221.
Biotit 174, 175.
Blei 72; in Bronze 190; in Messing 192; Legierungen mit Zinn und Antimon 197.
Bor 97.
Britanniametall 197.
Brom 125.
Bronze 189; Aluminiumbronze 193; Cowlesbronze 195; Manganbronze 196; Siliciumbronze 194; Statuenbronze 192.
Cadmium 54; in Legierungen 199.
Caesium 36.
Calcium 68; Erkennung in Gemengen von Sulfaten 152.
Cerium 56.
Ceritmetalle 217.
Chalcedon 161.
Chlor 124; lokalisierte Reaktion 165.
Chloride, Sublimation 141; Fällung 144.
Chlorit 164, 167.
Chrom 101; Chrom und Aluminium 218; Chrom in Eisen und Stahl 186.
Chromit 176.

- Chrysoberyll 218.
Columbit 210.
Cordierit 167, 170, 175.
Cyan 115.
Cyanit 176.
Cyrtolith 214.
Danalith 220.
Deckgläser 16.
Destillation 135.
Didym 59.
Edelmetalle, Aufsuchung 158; Legierungen 201.
Eisen 99; in Messing 192; Eisenlegierungen 182.
Eläolith 164.
Epidot 168.
Erbium 60.
Erze, Untersuchung 156.
Euxenit 214.
Färbung von Gesteinschliffen 153.
Feldspate 161, 169, 173.
Ferroaluminium 187.
Ferrochrom 186.
Ferromangan 185.
Ferrowolfram 187.
Filtrieren 22.
Fluor 128.
Fluorwasserstoff, Anwendung zur Zerlegung von Gesteinen 167, 174.
Gadolinit 221.
Gesteine 160.
Glimmer 164, 167.
Gold 79; Goldlegierungen 203.
Granat 161, 167.
Hämatit 161.
Härteprüfung, an Gesteinen 160, 169; an Metallen 177.
Helvin 220.
Historisches 1.
Hornblende 168, 175.
Ilmenit 176, 215.
Iridium 85.
Jaspis 161.
Jod 126.
Jodide, Fällung 145.
Kalium 30; lokalisierte Reaktion 166.
Karbonate, in Gesteinen 162; in Wasser 154; Fällung von Karbonaten 145.
Kobalt 48.
Kohlenstoff 95; in Eisen 182.
Kupfer 75; in Eisen 188; Kupferlegierungen 189.
Kupferoxydul in Kupfer 188.
Labradorit 164, 173.
Lagermetall 200.
Lampen 18.
Lanthan 58.
Legierungen 177; Anfertigung von Schliffen 177; Härteprüfung 177; Anlauffarben 178; Ätzung 179.
Letternmetall 197.
Leucit 164, 174.
Lithium 35.
Magnesium 42; Trennung von Alkalimetallen 147; von Beryllium 220.
Magnetit 161.
Malakon 214.
Mangan 46; in Bronze 196; in Messing 196; in Eisen 185.
Manganin 196.
Messing 191; Aluminiummessing 193; Manganmessing 196.
Messung mikroskopischer Objekte 13.
Mikroclin 173.
Mikroskop 11.
Mineralien, accessorische 176; Härteprüfung 160, 169.
Molybdän 120.
Natrium 32; mit Sulfaten von Ca und Bi 153.
Nephelin 164, 174.
Nickel 50; in Eisen 188; in Kupferlegierungen 196.
Nickelin 196.
Niob 103.
Niobit 210.
Nitrate 113, 135.
Nitrite, in Wasser 156.
Nosean 174.
Objektträger 15.
Örstedtit 214.
Olivin 161, 167, 174.

- Opal 161.
 Orthoklas 163, 173.
 Osmiridium 205.
 Osmium 86, 206.
 Oxalate, Fällung 146.
 Oxyde, Fällung aus Lösungen in Salpetersäure 144.
 Palladium 83, 208.
 Phenakit 219.
 Phosphor 112; in Bronze 190; in Eisen 184; Nachweis in Gesteinschliffen 165.
 Platin 81; Aufsuchung 159; Platinerz 205; Platinlegierungen 204.
 Polymignit 214.
 Pyrit 161.
 Pyroxene 168, 175.
 Quarz 161, 167.
 Quarzporphyr 165.
 Quecksilber 78; Nachweis durch Sublimation 140.
 Reagentien, 23; Aufbewahrung 29.
 Reaktionen 30; tabellarische Übersicht 129.
 Rhodium 85, 208.
 Rhyolit 165.
 Rubidium 38.
 Ruthenium 86.
 Rutil 161, 176.
 Samarskit 211.
 Schliffe, von Gesteinen 160; von Legierungen 177.
 Schwefel 115; in Eisen 185; in Kupfer 189.
 Selen 117, 139, 145.
 Serpentin 164.
 Silber 40; Aufsuchung in Erzen 159; Silberlegierungen 202, 204.
 Silicium 93; in Bronze 194; in Eisen 184.
 Sillimanit 176.
 Spinell 176.
 Stahl 183.
 Staurolith 176.
 Stickstoff 113.
 Strontium 65.
 Sublimationsproben 139.
 Sulfate, unlösliche 151; Doppelsulfate des Wismuts 153; der Ceritmetalle. 217.
 Talk 164, 167.
 Tantal 104.
 Tantalit 210.
 Tellur 118, 139, 144.
 Thallium 39, 149.
 Thorium 92; Trennung von Yttrium und Zirkonium 212.
 Titan 88; Trennung von anderen Elementen 212, 214.
 Tropfgläser 19.
 Turmalin 161, 176.
 Uran 123, 146; mit anderen seltenen Elementen 211, 214.
 Vanadin 102; Trennung von anderen Elementen 215.
 Vesuvian 167.
 Wasser, qualitative Analyse 154; Prüfung fester Substanzen auf Wassergehalt 142.
 Winkelmessung 4.
 Wismut 106; Aufsuchung in Doppelsulfaten 153; in Bleilegierungen 200; in Kupferlegierungen 189.
 Wolfram 121; in Eisen 187; in Zinn 216.
 Yttrium 60; Trennung von Zirkonium und Thorium 212; von Beryllium 221.
 Zeichnen mikroskopischer Krystalle 13.
 Zerteilung von Gesteinen 167.
 Zink 52; in Bronze 192; in Messing 191.
 Zinn 87; in Bronze 190; mit Blei und Antimon 197; mit Arsen 198; mit Titan 214; mit Silicium und Zirkonium 214; mit Wolfram 216.
 Zirkon 214.
 Zirkonium 90; Trennung von anderen Elementen 212, 214.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von **G. Krüss**. **Zweite**, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Prof. Dr. **G. Krüss** in München und Dr. **Hugo Krüss** in Hamburg. Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.

Physikalisch-chemische Methoden. Von Dr. **J. Traube**, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.

Repetitorium der Chemie. Von Dr. **Carl Arnold** (Hannover). **Sechste**, verbesserte u. ergänzte Auflage. 1894. Gebunden M. 6.—.

Handbuch der organischen Chemie. Von **F. Beilstein**. **Dritte** Aufl. Band I. 1893. M. 45.—, geb. M. 49.—; Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80.

Arbeitsmethoden für organisch - chemische Laboratorien. Von Dr. **Lassar-Cohn** (Königsberg). **Zweite** vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.

Moderne Chemie. Zwölf Vorträge, vor Aerzten gehalten. Von Dr. **Lassar-Cohn**, Privatdocent an der Universität Königsberg. 1891. M. 3.50.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. Von Dr. **Fritz Elsner**. **Sechste**, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 150 Abbildungen im Text. 1895. Erscheint in Lieferungen.

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterricht. Von Professor Dr. **Rudolf Arendt**. **Zweite**, umgearbeitete Auflage. Mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.50.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. Ein Band kostet M. 12.—.

Probeheft unentgeltlich und portofrei. Ein vollständiger Band zur Ansicht zu Diensten.

Chemisches Central-Blatt.
Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt** in Leipzig.

Wöchentlich eine Nummer.

Jede Nummer enthält ein systematisches Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Namensregister.

Jährlich 2 Bände. Preis des Bandes M. 30.—.

Wöchentlicher Überblick über die neueste *Litteratur* aller Länder auf allen Gebieten der Chemie. — Referate systematisch nach den Hauptzweigen der Chemie, innerhalb derselben nach dem Stoff geordnet.

Allgemeine u. Physikalische Chemie.

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Physiologische Chemie.

Medizinische Chemie.

Technische Chemie.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Pharmazeutische Chemie.

Agrikulturchemie.

Mineralogische und geologische Chemie.

Analytische Chemie.

Notwendige Ergänzung aller Zeitschriften und Handbücher. — Gesamtbild der wissenschaftlichen Bewegung auf dem Gebiet der theoretischen und praktischen Chemie.

Zahlreiche Abbildungen der neuesten Apparate.

Jeder Band zuverlässiges Nachschlagebuch über alle für die Wissenschaft gewonnenen neuen Resultate.

— **Probenummer unentgeltlich und postfrei.** —

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.



Behrens, Heinrich

Anleitung zur mikrochemischen Analyse

Hamburg [u.a.] 1895

Chem. 25 co

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11581264-5